



Interaction magma – sédiments dans les grandes provinces volcaniques : implications pour la formation de gisements et impact sur l'environnement

Clément Ganino

► To cite this version:

Clément Ganino. Interaction magma – sédiments dans les grandes provinces volcaniques : implications pour la formation de gisements et impact sur l'environnement. Sciences de la Terre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00324119

HAL Id: tel-00324119

<https://theses.hal.science/tel-00324119>

Submitted on 24 Sep 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Doctorale : Terre, Univers et Environnement
Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Clément Ganino

**Interaction magma – sédiments dans les
grandes provinces volcaniques :
implications pour la formation de
gisements et impact sur l'environnement**

Composition du Jury :

**Dominique Gasquet
Anthony J. Naldrett
Fabrice Gaillard
Henrik Svensen
Olivier Vidal
Nicholas T. Arndt
Catherine Chauvel**

**Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directrice de thèse**

Avant propos

L'objectif principal de cette thèse est de décrire les quelques conséquences importantes de l'interaction d'un magma basique avec les sédiments qui forment son encaissant.

La première partie du manuscrit rappelle quelques résultats intéressants sur l'influence d'un encaissant sur un magma (assimilation d'encaissant par un magma) et sur l'influence de l'écoulement d'un magma sur l'encaissant (métamorphisme de contact). Cette partie rappelle également comment et pourquoi l'interaction entre les magmas et les roches sédimentaires de l'encaissant est souvent à la base de formation de gisements de métaux.

La deuxième partie apporte une nouvelle explication à la formation du gisement de magnétite titanifère de Panzhihua. Cette intrusion basique s'est mise en place dans des dolomies. Les dolomies métamorphisées ont émis une grande masse de CO₂ qui a contaminé le magma et augmenté sa fugacité en oxygène. La magnétite a cristallisé précocement dans ce magma à forte fugacité en oxygène. Elle a subi une ségrégation par densité et s'est accumulée en fond de chambre magmatique.

Cette partie est en anglais. Elle a fait l'objet d'un article (in press) dans la revue Mineralium Deposita.

La troisième partie propose une étude plus détaillée des lithologies de l'auréole de contact de Panzhihua. Des données isotopiques nous permettent d'expliquer la formation des principaux types de skarn rencontrés dans l'auréole de contact. L'essentiel de l'auréole a constitué un système fermé vis-à-vis des éléments majeurs et traces. D'importants flux de CO₂ (lors de la décarbonatation) puis d'eau (lors de l'hydratation) ont cependant traversé l'auréole de contact. Un échantillon de marbre à brucite montre des indices de fusion partielle (~20%). Un échantillon de skarn (zebra-rock) présente des indices de mélange chimique entre le magma et la dolomie.

La quatrième partie présente les résultats de l'étude d'une seconde auréole de contact, associée au gisement de sulfures de Ni-Cu magmatique d'Aguablanca (Espagne). L'intrusion d'Aguablanca s'est mise en place dans des calcaires argileux. Sa composition chimique montre des indices d'incorporation d'encaissant carbonaté. En modifiant la fugacité en oxygène du magma, l'incorporation de carbonates pourrait être impliqué dans la formation de ce gisement de Ni-Cu. Un modèle simple nous a permis de calculer la composition chimique des protolithes à partir des compositions chimiques des marbres, skarns et hornfels de l'auréole de contact. Nous avons ainsi pu montrer que les calcaires les plus purs sont également ceux qui libèrent le moins de CO₂. La présence d'argiles dans les calcaires « impurs » permet diverses réactions de formation de silicates qui libèrent du CO₂ lors du métamorphisme.

Dans la cinquième partie, nous rappelons la coïncidence temporelle entre la mise en place des grandes provinces magmatiques et les crises de la biosphère. Nous expliquons l'absence de relation de proportionnalité entre

le volume de lave émis et l'intensité des crises et montrons que les sédiments sont les principales sources de gaz lors de la mise en place des grandes provinces magmatiques. L'intensité des crises dépend plus de la nature des roches dans lesquelles les trapps se mettent en place que du volume de lave émis.

Cette partie comporte une section en anglais, préparée pour être soumise à Geology.

Outline and summary of the thesis

The objective of my thesis was to investigate the interaction between mafic magmas and their sedimentary wall-rock.

Chapter 1 is a short review of the effects of wall-rock assimilation on magma compositions and of the intrusion of magma on the texture and composition of the wall rocks (contact metamorphism). It is recalled that the interaction of magmas with sedimentary wall-rocks is often associated with ore formation and possible effects on the environment are also discussed.

Chapter 2, a paper in English now accepted for publication in *Mineralium Deposita*, provides a description of the contact aureoles around the Panzhihua intrusion in China and a new explanation for the formation of its titanomagnetite deposits.

Chapter 3 focuses on the formation of marbles and skarns in the Panzhihua contact aureole. Trace element and isotopic data provide explanations for this process: most of the lithologies formed in a “closed-system” for the major and trace elements. However the aureole was largely decarbonated and hydrated, which implies large fluid flow. A brucite marble adjacent to the Panzhihua intrusion shows evidence of partial melting (~20%) and a skarn (zebra-rock) shows evidence of complex diffusive interaction between dolerite and dolostone.

Chapter 4 is related to our work on a second contact aureole, around the Aguablanca magmatic sulfide deposits in Spain. The intrusion was emplaced in limestone and fine-grained clastic sediments. The chemical composition of the rocks from the intrusion shows evidence of assimilation of carbonates. This could have changed the fO_2 of the magma and may be linked to the formation of the sulfide deposit. I performed a simple modeling and calculated the chemical composition of the protolith from the composition of the skarns. I then showed that the formation of calcsilicates from impure limestones release more CO_2 than the simple heating of pure limestone.

Chapter 5, a manuscript in English to be submitted for publication in the journal *Geology*, provides a review of the consequences on the environment of the formation of a large igneous province (LIP). We show that there is no clear link between the volume of emitted basalts and the intensity of mass extinctions and propose that contact metamorphism of sedimentary rocks in the magmatic plumbing of the LIP is the main source of gas. The impact of a LIP on the environment and the intensity of associated mass extinctions may be related to the types of intruded rocks rather than to the volume of the lava.

Avant de lire la thèse

Nomenclature

Dans la littérature, la nomenclature des roches carbonatées métamorphisées est relativement ambiguë, et dépend autant de la composition chimique ou minéralogique que des processus de formation.

Lors de la rédaction de ce manuscrit, j'ai été contraint de prendre en compte les nomenclatures des géologues locaux, qui diffèrent quelquefois des nomenclatures que j'aurais préféré adopter. J'ai essayé de simplifier au maximum le vocabulaire en utilisant un nombre limité de termes :

Le terme « marbre » est utilisé pour toute roche des auréoles de contact principalement composée de carbonate.

J'appelle « skarn » les roches calcsilicatées grenues riche en silicium dans lesquels les carbonates deviennent secondaires.

Les « hornfels » (ou « cornéennes ») sont des roches microgrenues très riches en silicium et aluminium, totalement recristallisées. Elles résultent du métamorphisme de haut grade de roches pélitiques.

Toutes ces roches sont avant tout des roches « paradérivées » résultant du métamorphisme de contact et éventuellement de métagénèse (circulation de fluides).

Unités

Les analyses en éléments majeurs sont exprimées en pourcentage massique (wt%).

Les unités du système international ont été utilisées dans l'ensemble de ce manuscrit. Seules les « grandes » masses ont été exprimées en Mt (mégatonne) et Gt (gigatonne) plutôt qu'en Tg (téragramme). Dans la littérature, les deux unités sont utilisées aussi est-il utile de rappeler les conversions suivantes :

$$1 \text{ Tg } (10^{12}\text{g}) = 1\text{Mt } (10^6\text{t})$$

$$1000 \text{ Tg} = 1 \text{ Gt } (10^9\text{t})$$

Remerciements

Je suis infiniment reconnaissant envers Nick Arndt et Catherine Chauvel qui m'ont proposé ce sujet passionnant, m'ont guidé et conseillé tout en me faisant confiance. Travailler avec Nick est une aventure formidable, stimulante, enrichissante et particulièrement sympathique. Le regard éclairé de Catherine sur mes résultats, sa patience, sa disponibilité et sa gestion exceptionnelle du laboratoire de chimie ont été des atouts majeurs tout au long ma thèse. Merci à tous les deux !

Je remercie chacun des membres du Jury d'avoir accepté de lire, d'évaluer mon travail et de se rendre disponible au milieu de l'été ! Merci donc à Dominique Gasquet, Tony Naldrett, Olivier Vidal, Fabrice Gaillard et Henrik Svensen.

Je remercie les passionnants Chris Harris (de Cape Town), Lukas Baumgartner (de Lausanne), Didier Marquer (de Besançon), et Fernando Tornos (de Salamanca) de m'avoir écouté et conseillé... quelquefois à plusieurs reprises ! Leur expérience m'a été très précieuse. Je remercie également les grenoblois Olivier Vidal, Manu Martellat, Anne-Marie Boullier, Michel Piboule, Etienne Jaillard et François Renard pour leur disponibilité et pour toutes les réponses qu'ils ont régulièrement apportées à mes questions.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans les missions de terrain en Chine, Sibérie et Espagne : merci à Mei-Fu Zhou, Xin-Fu Zhao, Wei-Hua Sun et Gregory Shellnutt de m'avoir conseillé et assisté dans le sud-ouest de la Chine (où l'on mange épicé !). Un grand merci à Henrik (une seconde fois !), Svere, Stéphane, Alexander et Linda pour l'organisation de la mission en Sibérie et leur agréable compagnie. Merci également à Fernando et César pour leur aide précieuse lors de la mission à Aguablanca.

Un hommage au personnel du laboratoire pour sa disponibilité et sa patience : merci à Claudine, Claudie, Rodolphe, Matthieu, Francis, Daniel, François et surtout aux chimistes Sylvain, Adeline, et Sarah qui m'ont beaucoup appris (et toujours dans la bonne humeur !). Merci aux passionnés Jérôme Nomade et Christophe Basile de m'avoir conseillé et aidé lors de la préparation de mes enseignements dans le cadre de mon monitorat.

Merci également à James (de Lausanne) et Patrick Verdoux (de Nîmes) pour leur disponibilité lors de mes visites dans leurs laboratoires.

Une pensée particulière pour les thésards du LGCA : les voisins de pallier, Benoît (alias « Réponse-à-tout ») et Xav (alias « Ursus Spelaeus »), et les « garçons de café » Matthieu et Romain, ainsi que Marion, Antoine, Jérémy, Shas', Fabien, Sébastien et les autres. Merci et bonne route à vous tous !

Merci aux copains géologues d'ailleurs : Séb le nippon, Lolo le ricain, Fred le madrilène et Tristan le gône !

Un immense merci enfin à celle qui partage ma vie et qui a été la source de mon bonheur pendant ces magnifiques années !

Table des Matières

CHAPITRE 1 : LES INTERACTIONS MAGMA-SEDIMENTS ET LES GISEMENTS DE METAUX ASSOCIES

I. LES INTERACTIONS ENTRE MAGMAS BASIQUES ET SEDIMENTS 16

I.1. MAGMAS BASIQUES ET SEDIMENTS, DEUX ACTEURS POUR DE NOMBREUX PROCESSUS 16

MECANISMES DE MISE EN PLACE DES MAGMAS DANS LES SEDIMENTS 16

DIVERSITE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES LORS DE LA MISE EN PLACE
DES MAGMAS DANS DES COUCHES SEDIMENTAIRES 20

I.2. L'ASSIMILATION DES SEDIMENTS 27

EFFETS DE L'ASSIMILATION DE SEDIMENTS SUR LA CHIMIE ET LA MINERALOGIE
DU MAGMA 27

EFFETS THERMIQUES DE L'ASSIMILATION : LA LIMITATION THERMODYNAMIQUE 29

EFFETS DE L'ASSIMILATION SUR LE DEGAZAGE DES VOLATILS DU MAGMAS 29

I.3. LE METAMORPHISME THERMIQUE 28

GENERALITES 28

LES TYPES DE REACTIONS LORS DU METAMORPHISME THERMIQUE DES
CARBONATES 29

LA FORMATION DES CALC-SILICATES ET LES DEGAZAGES ASSOCIES 36

II. LES GISEMENTS DE METAUX ASSOCIES 36

II.1. DIVERSITE DES GISEMENTS DE METAUX MAGMATIQUES (Cu-Ni-PGE, OXYDES) 36

II.2. LES PRINCIPES DE FORMATION 37

II.3. LE ROLE DE L'ASSIMILATION DES SEDIMENTS DANS LA FORMATION DES GISEMENTS 38

MECANISME D'IRVINE (1977) : FORMATION DES CHROMITES DU BUSHVELD PAR
CONTAMINATION D'UN MAGMA BASIQUE 38

MECANISME DE NALDRETT : FORMATION DES SULFURES DE Ni-Cu-PGE DE
NORIL'SK PAR ASSIMILATION DE GRANITOÏDES ET D'EVAPORITES 41

MECANISME DE LEHMANN ET AL. (2007) : FORMATION DES SULFURES DE
JINCHUAN PAR ASSIMILATION DE CARBONATES 50

II.4. LE ROLE DU METAMORPHISME DE CONTACT DANS LA FORMATION DES GISEMENTS DE TYPE SKARN 51

CONCLUSION 53

CHAPITRE 2 : FORMATION DU GISEMENT DE MAGNETITE TITANIFERE DE PANZHIHUA

INTRODUCTION 58

I. GEOLOGIC BACKGROUND 58

I.1. REGIONAL GEOLOGY 58

I.2. EMEISHAN LARGE IGNEOUS PROVINCE 60

I.3. GABBROIC INTRUSIONS OF THE PANXI REGION	61
I.4. PETROLOGY OF THE PANZHIHUA GABBROIC LAYERED INTRUSION	62
<u>II. SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES</u>	63
II.1. SAMPLING	63
II.2. ELECTRON MICROPROBE AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPE ANALYSES	64
II.3. MAJOR- AND TRACE-ELEMENT ANALYSES	65
<u>III. PETROLOGY OF THE WALL ROCKS</u>	68
III.1. NEOPROTEROZOIC SEDIMENTARY ROCKS	68
III.2. MARBLE AND SKARN OF THE CONTACT AUREOLE	68
<u>IV. WHOLE-ROCK GEOCHEMISTRY</u>	69
IV.1. SEDIMENTARY ROCKS	69
IV.2. MARBLE AND SKARN FROM THE CONTACT AUREOLE	70
IV.3. TRACE ELEMENTS	72
<u>V. DISCUSSION</u>	73
V.1. PETROLOGICAL INTERPRETATION OF THE PANZHIHUA INTRUSION	76
V.2. DEGASSING OF THE CONTACT AUREOLE AND OXYGEN FUGACITY IN THE PANZHIHUA MAGMA	77
V.3. INTERACTION OF CO ₂ -RICH FLUIDS WITH THE MAGMA	79
<u>CONCLUSIONS</u>	81
<u>ACKNOWLEDGEMENTS</u>	81
<u>REFERENCES</u>	82

CHAPITRE 3 : LA FORMATION DES ROCHES DE L'AUREOLE DE CONTACT DE PANZHIHUA : APPORT DES ELEMENTS TRACES ET DES DONNEES ISOTOPIQUES (SR, ET C, H, O)

<u>I. DIVERSITE DES LITHOLOGIES DANS L'AUREOLE DE CONTACT DE PANZHIHUA</u>	88
I.1. DISPOSITION DES SKARNS DANS L'AUREOLE	88
I.2. DESCRIPTION DES LITHOLOGIES	89
<u>II. HETEROGENEITE DE L'ENCAISSANT</u>	94
<u>III. TECHNIQUES ANALYTIQUES</u>	95

III.1. MESURES DES COMPOSITIONS CHIMIQUES EN ELEMENTS MAJEURS ET TRACES	95
III.2. MESURES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU STRONTIUM	95
III.3. MESURES DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES EN C, H ET O	96

IV. RESULTATS **97**

IV.1. LES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES	97
LES ROCHES SEDIMENTAIRES NON METAMORPHISEES (PROTOLITHES)	97
LES ROCHES DE L'AUREOLE	99
IV.2. LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU STRONTIUM	99
IV.3. LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DE L'OXYGENE, DU CARBONE ET DE L'HYDROGENE	100

V. INTERPRETATIONS **103**

V.1. LA PLUPART DES ECHANTILLONS ONT ETE FORMES DANS DES SYSTEMES FERMES VIS-A-VIS DES ELEMENTS TRACES.	103
V.2. LE MARBRE A BRUCITE EM39 : UN EXEMPLE DE FUSION PARTIELLE D'ENCAISSANT ?	104
V.3. LES ZEBRA-ROCKS, UN EXEMPLE DE MELANGE MAGMA-ENCAISSANT	106
V.4. DECARBONATATION ET CIRCULATION DE FLUIDES LORS DE L'HYDRATATION DE L'AUREOLE DE CONTACT DE PANZHIHUA	109
L'EFFET DE LA DECARBONATATION	109
L'INFILTRATION DE FLUIDES	110
ORIGINE DES FLUIDES RESPONSABLES DE L'HYDRATATION DE L'AUREOLE DE CONTACT	112

CONCLUSION : UNE AUREOLE GLOBALEMENT EN SYSTEME FERME A L'EXCEPTION DES VOLATILS (CO₂ ET H₂O) **115**

CHAPITRE 4 : METALLOGENIE ET DEGAZAGE DE CO₂ LORS DE LA MISE EN PLACE D'UNE INTRUSION BASIQUE CALCOALCALINE DANS DES CALCAIRES ARGILEUX. LE GISEMENT DE SULFURES MAGMATIQUES D'AGUABLANCA ET SON AUREOLE DE CONTACT

I. CONTEXTE GEOLOGIQUE REGIONAL **120**

II. LE COMPLEXE DE SANTA OLALLA ET LE GISEMENT D'AGUABLANCA **124**

II.1. PETROLOGIE DU COMPLEXE MAGMATIQUE DE SANTA OLALLA	124
II.2. FORMATION DU MINERAL D'AGUABLANCA	127

III. ECHANTILLONNAGE **131**

IV. TECHNIQUES ANALYTIQUES **133**

V. RESULTATS	133
V.1. DESCRIPTION PETROLOGIQUE DE L'AUREOLE DE CONTACT	133
V.2. ANALYSES EN ELEMENTS MAJEURS	136
V.3. ANALYSES EN ELEMENTS TRACES DE L'AUREOLE DE CONTACT	141

VI. DISCUSSION	147
-----------------------	------------

VI.1. CONTAMINATION PROBABLE DE L'INTRUSION PAR DES CARBONATES ET IMPLICATIONS METALLOGENIQUES	147
VI.2. COMPLEXITE DE L'AUREOLE DE CONTACT LIEE A L'HETEROGENEITE DU PROTOLITHE COMPOSE D'UN MELANGE DE CALCAIRE ET D'ARDOISE	148
VI.3. ESTIMATION DU DEGAZAGE DU PROTOLITHE POUR QUELQUES ECHANTILLONS DE L'AUREOLE DE CONTACT D'AGUABLANCA	153
VI.4. EXTRAPOLATION POUR ESTIMER LE DEGAZAGE GLOBAL DE L'AUREOLE DE CONTACT D'AGUABLANCA	158
VI.5. COMPARAISON AVEC PANZHIHUA ET SYNTHESE SUR L'EVOLUTION DES CARBONATES ARGILEUX LORS DU METAMORPHISME DE CONTACT	158

CONCLUSIONS	161
--------------------	------------

PERSPECTIVES	162
---------------------	------------

CHAPITRE 5 : ESTIMATION DU DEGAZAGE LIE AU METAMORPHISME DE CONTACT LORS DE LA MISE EN PLACE DES GRANDES PROVINCES MAGMATIQUES

I. LES GRANDES PROVINCES MAGMATIQUES (LIP)	167
---	------------

I.1. DEFINITION DES LIPs	167
I.2. MODELE DE FORMATION DE LIPs	169

II. LES CRISES DE LA BIOSPHERE ASSOCIEES AUX GRANDES PROVINCES MAGMATIQUES	172
---	------------

II.1. SIMULTANEITE DES EVENEMENTS	172
II.2. EMISSION DE GRANDS VOLUMES DE GAZ ASSOCIES AUX MAGMAS	174
II.3. COMMENT LES LIPs TRANSFORMENT L'ENVIRONNEMENT : LES EFFETS CHIMIQUES DU DEGAZAGE VOLCANIQUE	176

III. LE CAS D'EMEISHAN	185
-------------------------------	------------

III.1. LA CRISE FINI-GUADALUPIENNE	185
III.2. LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES	185
III.3. LE DEGAZAGE POTENTIEL DES BASALTES D'EMEISHAN	185
III.4. DEGAZAGE LORS DE LA MISE EN PLACE DE L'INTRUSION DE PANZHIHUA ASSOCIEE A LA GRANDE PROVINCE MAGMATIQUE D'EMEISHAN	187

IV. LES MODALITES DU DEGAZAGE LORS DU METAMORPHISME DE CONTACT, LES MODELES DE SVENSEN.	195
--	------------

IV.1 MODALITES DU DEGAZAGE DE METHANE EN MER DE NORVEGE	195
IV.2 MODALITES DU DEGAZAGE DE DIOXYDE DE CARBONE DANS LE BASSIN DE KAROO	197
 <u>V. LES TRAPPS DE SIBERIE ET LA CRISE PERMO-TRIASIQUE</u>	 <u>198</u>
V.1 LES TRAPPS DE SIBERIE : UNE IMMENSE PROVINCE MAGMATIQUE	198
V.2 DATATIONS DES TRAPPS ET DE LA LIMITE PERMO-TRIASIQUE	199
V.3 EFFETS DE LA MISE EN PLACE DES TRAPPS	200
V.4 DEGAZAGE POTENTIEL DU BASSIN SEDIMENTAIRE DANS LEQUEL LES TRAPPS DE SIBERIE SE SONT MIS EN PLACE	201
V.5. ETUDE DE TERRAIN ET PERSPECTIVES	202
 <u>VI. CLIMATE CHANGES CAUSED BY DEGASSING OF SEDIMENTS DURING THE EMPLACEMENT OF LARGE IGNEOUS PROVINCES</u>	 <u>205</u>
 ABSTRACT	205
INTRODUCTION	205
HOW DO LIPs CHANGE THE CLIMATE AND CAUSE MASS EXTINCTIONS?	206
A CASE STUDY: SEDIMENT DEGASSING DURING THE EMPLACEMENT OF THE EMEISHAN LIP	209
QUANTIFICATION OF GAS RELEASE DURING EMPLACEMENT OF THE PANZHIHUA INTRUSION	207
GAS-RELEASE DURING THE EMEISHAN LIP AT THE BASIN SCALE	208
GAS-RELEASE FROM CONTACT METAMORPHISM OF VARIOUS SEDIMENTS	210
AN EXPLANATION FOR THE ASSOCIATION OF LIPs AND MASS EXTINCTIONS	213
CONCLUSION	214
REFERENCES	214
 <u>CONCLUSION</u>	 <u>217</u>
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>	 <u>219</u>
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 <u>221</u>
 <u>ANNEXE 1 : LISTE DES ECHANTILLONS DE PANZHIHUA</u>	 <u>236</u>
<u>ANNEXE 2 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL : ANALYSES DES COMPOSITIONS EN ELEMENTS TRACES.</u>	<u>238</u>

Chapitre 1

Les interactions magma –sédiments et gisements de métaux associés

*« Few questions in geology are more important than
that as to the capacity of magmas to dissolve the country rocks.
Most geologists have either not considered the problem seriously or
have refrained from publishing the product of their thought concerning it. »
Daly (1914)*

Abstract

This chapter is a short literature review of major results on the effects of the magma - wall-rock interaction. I explain that because of the contrasting water contents of mafic and felsic magmas, the aureoles they form are very different. I then review the multiple processes that happen during the emplacement of a magmatic body in sedimentary rocks. Assimilation of wall-rock into the magma causes chemical and mineralogical changes. Even though there are thermodynamical constraints on the amount of wall-rock that can be assimilated, recent studies have provided chemical evidence that large volume of carbonates have been assimilated by some mafic magmas. The effects of a magma flow on the wall-rock are reviewed and contact metamorphism reactions are investigated with a special emphasis on carbonates.

In a second section, I describe how the interaction of magmas with sedimentary wall-rocks is often associated with ore formation. Two case studies are summarized: the formation of the Bushveld chromite deposit in South Africa and the formation of the Noril'sk-Talnakh Ni-Cu-PGE deposits in Russia. I then refer to a recent investigation of carbonate assimilation in mafic magma at Jinchuan in China and its consequences for sulfide ore formation. Finally, I discuss the formation of skarn deposits, which are not developed in this thesis but are linked to the interaction between magma and wall rocks and are economically important.

Sommaire

I. LES INTERACTIONS ENTRE MAGMAS BASIQUES ET SEDIMENTS	16
I.1. MAGMAS BASIQUES ET SEDIMENTS, DEUX ACTEURS POUR DE NOMBREUX PROCESSUS	16
MECANISMES DE MISE EN PLACE DES MAGMAS DANS LES SEDIMENTS	16
DIVERSITE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES LORS DE LA MISE EN PLACE DES MAGMAS DANS DES COUCHES SEDIMENTAIRES	20
I.2. L'ASSIMILATION DES SEDIMENTS	22
EFFETS DE L'ASSIMILATION DE SEDIMENTS SUR LA CHIMIE ET LA MINERALOGIE DU MAGMA	22
EFFETS THERMIQUES DE L'ASSIMILATION : LA LIMITATION THERMODYNAMIQUE	24
EFFETS DE L'ASSIMILATION SUR LE DEGAZAGE DES VOLATILS DU MAGMAS	25
I.3. LE METAMORPHISME THERMIQUE	28
GENERALITES	28
LES TYPES DE REACTIONS LORS DU METAMORPHISME THERMIQUE DES CARBONATES	29
LA FORMATION DES CALC-SILICATES ET LES DEGAZAGES ASSOCIES	31
II. LES GISEMENTS DE METAUX ASSOCIES	36
II.1. DIVERSITE DES GISEMENTS DE METAUX MAGMATIQUES (CU-NI-PGE, OXYDES)	36
II.2. LES PRINCIPES DE FORMATION	37
II.3. LE ROLE DE L'ASSIMILATION DES SEDIMENTS DANS LA FORMATION DES GISEMENTS	38
MECANISME D'IRVINE (1977) : FORMATION DES CHROMITES DU BUSHVELD PAR CONTAMINATION D'UN MAGMA BASIQUE	38
MECANISME DE NALDRETT : FORMATION DES SULFURES DE NI-CU-PGE DE NORIL'SK PAR ASSIMILATION DE GRANITOÏDES ET D'EVAPORITES	41
MECANISME DE LEHMANN ET AL. (2007) : FORMATION DES SULFURES DE JINCHUAN PAR ASSIMILATION DE CARBONATES	50
II.4. LE ROLE DU METAMORPHISME DE CONTACT DANS LA FORMATION DES GISEMENTS DE TYPE SKARN	51
CONCLUSION	53

I. Les interactions entre magmas basiques et sédiments

1.1. Magmas basiques et sédiments, deux acteurs pour de nombreux processus

Mécanismes de mise en place des magmas dans les sédiments

Les magmas sont des roches fondues, c'est-à-dire des mélanges d'oxydes de silicium (SiO_2), de fer (FeO et Fe_2O_3), de magnésium (MgO) d'aluminium (Al_2O_3), de calcium (CaO), de potassium (K_2O), de sodium (Na_2O) et d'autres composants en proportion minoritaire. Leurs propriétés physiques (e.g. densité, viscosité, température de solidus) dépendent de leur composition chimique en éléments majeurs mais également de leur teneur en éléments volatils (eau, dioxyde de carbone). Les magmas basiques ($\text{SiO}_2 < 45$ % poids (ou wt%)) sont les plus fluides. Leur viscosité est dix milles fois plus importante que celle de l'eau. Ce sont également les magmas les plus denses ($d \sim 2.65$). La région source des basaltes est le manteau terrestre dont la densité moyenne est ~ 3.3 (Figure 1). Ces magmas sont donc plus légers que les roches qui les entourent. Pour cette raison ils montent vers la surface.

Dans les conditions terrestres, la fusion des roches mantelliques n'est que partielle. Un magma interstitiel est formé au sein d'une matrice solide constituée du résidu de fusion. La force d'Archimède, résultant de la différence de densité entre magma et encaissant, entraîne l'ascension du magma. L'extraction est efficace lorsqu'un réseau suffisant existe (lorsque les poches de fusion sont interconnectées), et lorsque les roches peuvent se déformer pour compenser la perte de magma. Les magmas poursuivent leur ascension tant qu'ils sont moins denses que les roches avoisinantes. Cette condition n'est pas remplie près de la surface. D'un mouvement vertical, on passe à une propagation plutôt horizontale et plus lente. Le magma s'accumule dans des réservoirs, et sa composition chimique évolue. Si la limite de solubilité de la phase gazeuse est franchie, des bulles de gaz se mêlent au liquide. A masse constante, la baisse de densité produite par l'apparition de bulles entraîne une augmentation de pression. Le magma se dilate jusqu'à fissuration des parois du réservoir.

Le trajet des magmas depuis leur zone source jusqu'à la surface peut être complexe à travers plusieurs kilomètres de roches (Figure 2). Un réseau de conduits verticaux (« dykes ») et horizontaux (« sills ») est alors observé. Comme le magma est souvent plus dense que l'encaissant à proximité de la surface, une partie des magmas formés en profondeur ne traverse pas toute la croûte et cristallise en profondeur au contact des roches encaissantes présentant de forts contrastes thermique et chimique.

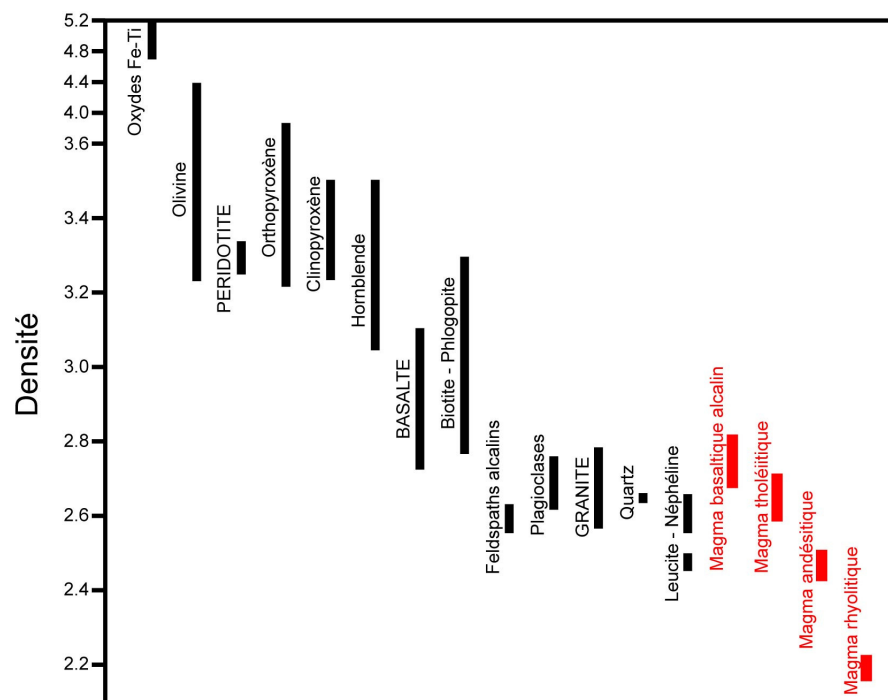


Figure 1 Gammes de densité de roches (en noir, en minuscules), minéraux (en noir, en majuscules) et magmas (en rouge) usuels.

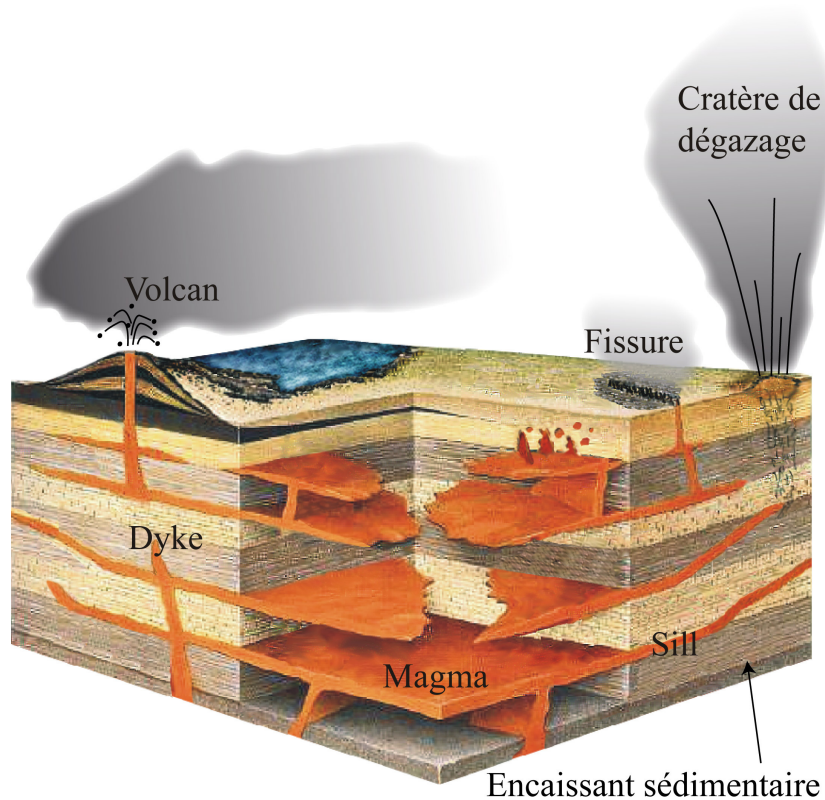


Figure 2 Le système de plomberie magmatique (modifiée d'après Svensen, comm. pers.)

On constate une grande diversité d'intrusions depuis des corps de petite taille (~1 m) observés à l'échelle de l'affleurement jusqu'à des corps régionaux (plusieurs dizaines de kilomètres). La nomenclature des intrusions dépend essentiellement de leur géométrie et de leur taille caractéristique (Figure 3). Menand (2008) fait un inventaire des types de corps intrusifs connus. Il montre dans cette figure que le rapport longueur/épaisseur des intrusions diminue lorsque le volume des intrusions augmente. Cette géométrie reflète le mécanisme de mise en place des grands corps intrusifs. Menand (2008) propose que la mise en place d'un sill apporte une anisotropie de rigidité favorable à l'emplacement de nouveaux sills. Les laccolithes pourraient ainsi être le résultat d'accumulation de sills successifs.

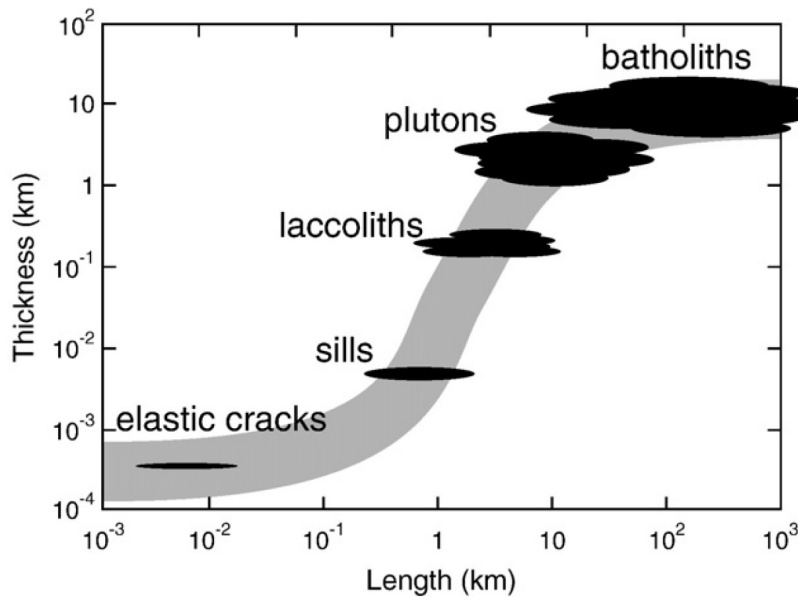


Figure 3 Epaisseur en fonction de la longueur des différents types de corps magmatiques intrusifs (d'après Menand 2008).

Des travaux expérimentaux récents ont permis à Kavanagh et al. (2006) de décrire les processus de formation des sills. De l'eau colorée (analogue de magma) a été injectée dans de la gélatine solidifiée disposée en couches de densité et rigidité variables (analogue de croûte terrestre). Ces études ont montré que des sills sont formés lorsqu'une couche plus rigide repose sur une couche moins rigide. L'intrusion s'établit à l'interface entre deux couches de rigidités différentes (Figure 4).

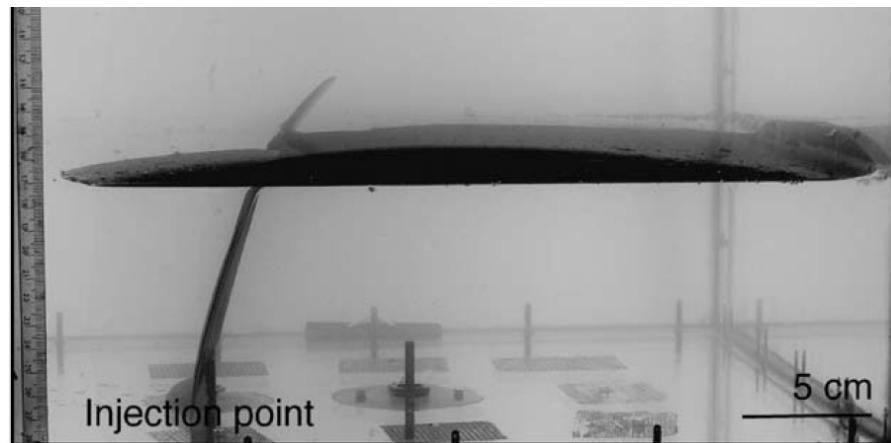


Figure 4 Expérience analogique de mise en place des sills d'après Kavanagh et al. (2006). Un quotient de rigidité de 1.096 entre la couche supérieure et la couche inférieure de gélatine permet d'observer après 187 secondes cet hybride sill-dyke. L'eau teintée analogue de magma a pénétré verticalement jusqu'à atteindre l'interface, puis s'est propagée horizontalement comme un sill à l'intérieur de la couche supérieure.

Parallèlement à ces résultats, Menand (2008) explique que le magma d'un sill peut fracturer les strates sus-jacentes. Il est alors aiguillé vers une seconde interface entre deux couches de rigidités différentes. Un second sill est alimenté et croît jusqu'à une nouvelle fracturation de la strate sus-jacente (Figure 5).

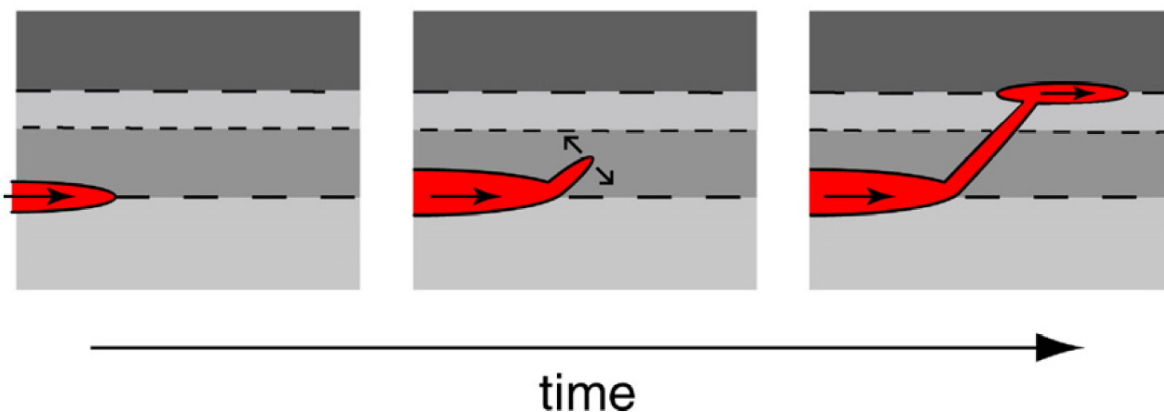


Figure 5 Un sill dont la mise en place est contrôlée par la viscosité est susceptible de fracturer les strates et d'être aiguillé vers une seconde interface afin d'alimenter un nouveau sill (d'après Menand 2008).

Un tel processus de croissance magmatique fabrique un système très ramifié de « plomberie magmatique » tel qu'il peut être observé. Dans le cas d'une injection de magma dans un bassin sédimentaire, les joints de strates sont autant d'interfaces avec contraste de rigidité. Les conduits sont une alternance de dykes, verticaux, résultants de la fracturation d'une strate et de sills, horizontaux, résultants de l'accumulation de magma aux interfaces. La ramification entraîne la mise en contact des liquides silicatés avec d'immenses surfaces de roche encaissante. Le rapport entre la surface des conduits et le volume de magma est

maximisé et facilite les échanges. Ces échanges sont multiples du fait des forts contrastes physico-chimiques entre le magma et son encaissant.

Diversité des processus physico-chimiques lors de la mise en place des magmas dans des couches sédimentaires

Lorsqu'un magma chaud (de 700 à 1600°C selon sa composition) pénètre un encaissant froid (dont la température dépend de la profondeur $T \sim 30^\circ\text{C}/\text{km}$), l'effet le plus immédiat est un transfert thermique. Un flux de chaleur entraîne une hausse de la température de l'encaissant. Conjointement une baisse de la température du magma a lieu. Le refroidissement du magma entraîne sa cristallisation. Les textures qui apparaissent dépendent de la vitesse de refroidissement (McBirney 1984).

De la même manière, le chauffage de l'encaissant a des conséquences sur sa pétrologie. Il y a métamorphisme de contact. Les conséquences sont à la fois (1) minéralogiques, (2) texturales et (3) chimiques.

(1) De nouveaux assemblages minéralogiques de haute température peuvent être formés. Les nouvelles phases sont thermodynamiquement plus stables.

(2) Le changement de minéralogie entraîne des dissolutions / recristallisations. Les roches adoptent de nouvelles textures qui peuvent être très différentes des textures initiales. La taille des grains est modifiée.

(3) Lors du chauffage, le gradient thermique est moteur de circulations hydrothermales. L'origine des fluides mis en mouvement peut être météorique, mais également métamorphique : les composants volatils des roches sont alors mobilisés et des fluides s'échappent. La composition des fluides est majoritairement CO/CO₂ pour des roches carbonatées, SO/SO₂ pour des sulfates, H₂O pour des roches terrigènes, des composés organiques (CH₄, CH₃Cl, CH₃Br, C₄H₉Cl, C₄H₉Br, C₂H₆S, etc.) dans le cas de roches carbonées. Une fois mobilisés, ces fluides peuvent cristalliser dans des veines (carbonates, sulfates). En l'absence de cristallisation, ils s'échappent et sont transférés vers l'environnement.

D'après la loi de Fourier la densité de flux de chaleur est proportionnelle au gradient de température. On peut s'attendre à une hausse de la température de l'encaissant d'autant plus importante que le magma est chaud. Lorsqu'on considère un conduit magmatique le magma peut être immobile et refroidir au contact de l'encaissant. Le conduit magmatique peut également être alimenté. Dans ce cas, du magma circule et le contact avec l'encaissant est maintenu à des températures élevées. L'encaissant peut ainsi être chauffé à de très hautes températures lorsque la circulation de magma maintient un apport de chaleur pendant de longues périodes.

Face aux effets du contraste thermique, le contraste chimique entre le magma et son encaissant est également à considérer. Les magmas présentent une gamme de compositions depuis des valeurs assez pauvres en silice (~ 40 wt% pour certaines komatiites) jusqu'à des valeurs très

élevées (~ 70 à 75 wt% pour des rhyolites). Ils se mettent en place dans des roches dont les compositions peuvent être beaucoup plus contrastées (0% de silice dans des carbonates très purs à 100% de silice dans des quartzites).

Dans les auréoles de contact, on observe des roches qui ont subi un métamorphisme isochimique. Ce mécanisme forme les « cipolins ». D'autres roches ont subi un important métasomatisme. Des « skarns » ont alors été formés. Les skarns sont des roches dont la minéralogie est dominée par des calc-silicates (en général des grenats et/ou pyroxènes).

La diffusion chimique est beaucoup moins efficace que la diffusion thermique. Aussi ne faut-il pas s'attendre à ce que les éléments (e.g. silicium) diffusent sur des distances métriques au sein de la roche. Les éléments peuvent cependant être transportés par l'intermédiaire de fluides circulants. Il ne s'agit alors pas de transport diffusif mais convectif. La solubilité des éléments est un paramètre de première importance. Elle dépend de l'élément, de la composition du fluide, mais également de paramètres physiques (température, pression, pH, conditions redox). La chaleur de l'intrusion agit comme moteur de la circulation convective des fluides et permet une intense redistribution chimique dans l'auréole de contact. Le métasomatisme modifie considérablement la chimie, la minéralogie et la texture des roches.

L'assimilation globale (fusion d'encaissant puis mélange dans le magma) ou partielle (assimilation du liquide issu de la fusion partielle d'encaissant) sont également des processus de brassage qui réduisent les contrastes de composition chimique. Les effets chimiques sont plus importants si les compositions sont plus contrastées, aussi est-il tout particulièrement intéressant d'étudier la mise en place de magma dans des roches sédimentaires, très différentes chimiquement.

Mon étude concerne essentiellement les intrusions basiques ($\text{SiO}_2 < 52 \text{ wt\%}$), mises en place dans un encaissant de nature sédimentaire. La Figure 6 fait une synthèse des processus physicochimiques à considérer lors de ce type d'interaction.

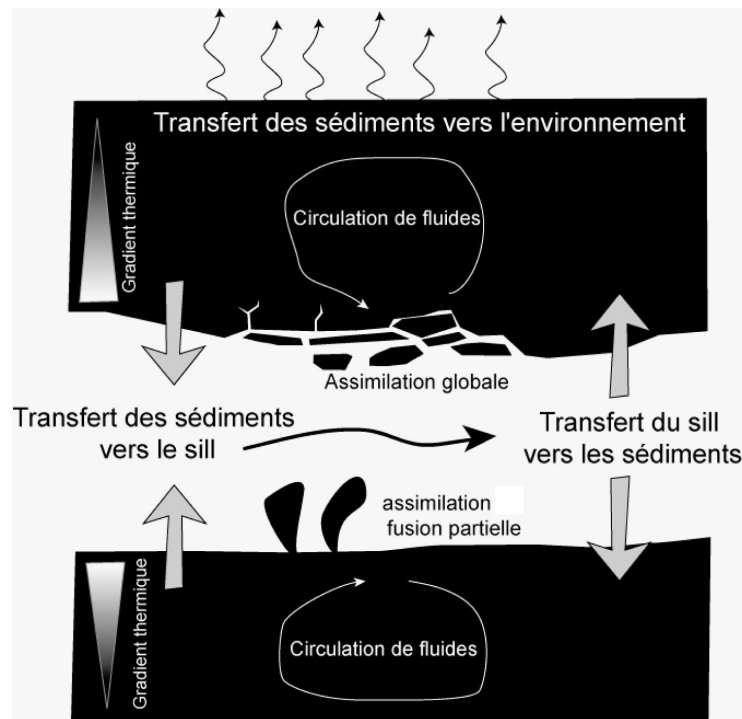


Figure 6 Diversité des processus thermiques et chimiques ayant lieu entre les conduits magmatiques et les roches sédimentaires de l'encaissant.

Avant de présenter les résultats de mon étude, rappelons l'état des connaissances concernant l'assimilation des sédiments dans les magmas et les effets du métamorphisme thermique (ou thermométamorphisme) des roches sédimentaires.

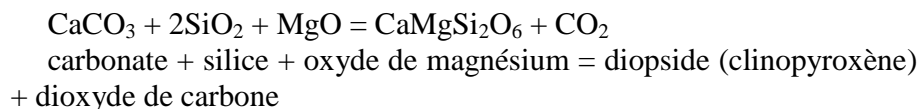
1.2. L'assimilation des sédiments

Effets de l'assimilation de sédiments sur la chimie et la minéralogie du magma

L'assimilation de sédiments modifie la composition chimique d'un magma. On parle de « contamination » du magma. La composition du magma hybride dépend des proportions de magma initial et de contaminant et de leurs compositions. Les effets de la contamination sont d'autant plus nets que la composition du contaminant est éloignée de celle du magma. Pour cette raison l'étude de la contamination de magma (essentiellement SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O) par des carbonates (CaO , MgO , CO_2) est particulièrement intéressante. Cette étude offre l'avantage d'étudier un mélange chimique relativement simple. La composition chimique du magma n'est modifiée que pour les teneurs en calcium, dioxyde de carbone et éventuellement magnésium.

Daly (1910) fut le premier à proposer que des magmas pouvaient assimiler des roches sédimentaires carbonatées. Les roches magmatiques qui l'ont mené à ces conclusions sont des roches riches en éléments alcalins (sodium et potassium) et appauvries en silice. Daly

explique l'appauvrissement en silice par la dissolution d'un calcaire dans le magma. Cette dissolution entraîne la cristallisation de pyroxène selon une réaction du type :



C'est essentiellement à partir d'arguments pétrologiques et de terrain que Daly propose ce processus. Des études pétrologiques plus récentes ont décrit de façon détaillée les effets de l'assimilation de carbonates par des intrusions magmatiques (Barnes et al. 2005; Coulson et al. 2007; Iacono Marziano et al. 2007b). La contamination du magma entraîne la cristallisation accrue des phases riches en calcium (clinopyroxène et amphibole calciques, wollastonite, scapolite, grossulaire) par rapport aux minéraux primaires (olivine). Le magma est ainsi proportionnellement appauvri en silice (stockée dans les silicates calciques) et enrichi en alcalins (Barnes et al. 2005). Ce processus a longtemps été considéré comme local et anecdotique. Actuellement l'importance de l'assimilation des carbonates par les roches magmatiques basiques est reconsidérée : de tels processus ont été proposés pour le complexe de Hortavaer (Barnes et al. 2005), pour le Merapi (Chadwick et al. 2007), ou encore pour les Alban Hills (Iacono Marziano et al. 2007a). Des taux d'assimilation de plus de 20% ont été proposés (Barnes et al. 2005). Les interactions décrites à échelle métrique pourraient, d'après leurs auteurs, affecter des plutons d'échelle kilométrique.

Le cas de l'Etna a également été révisé (Iacono Marziano et al. 2007b). Les volcans italiens sont des candidats de choix pour étudier l'effet de l'assimilation des carbonates sur la différenciation des magmas pour plusieurs raisons. (1) Leur encaissant est largement constitué de calcaires et dolomies. (2) Les roches éruptives contiennent de nombreux fragments de skarns (calc-silicates formés lors du métamorphisme de carbonates). (3) Ces volcans sont responsables d'intenses émissions de CO₂. Iacono Marziano et al. (2007a; 2007b) ont étudié la composition des roches éruptives des volcans italiens pour tester l'assimilation possible de calcaire. Ils observent que la composition des roches magmatiques s'étale depuis une teneur en silice de 52 wt% vers une teneur en silice de 46 wt%. Conjointement, le rapport CaO/MgO évolue depuis des valeurs proches de 1,5 wt% pour les roches à 52 wt% de silice vers des valeurs de 2 wt% pour les roches à 46 wt% de silice. Ces données sont présentées dans le diagramme (Figure 7) qui représente le rapport des teneurs en oxydes de calcium sur les teneurs en oxydes de magnésium (CaO/MgO) en fonction de la teneur en silice (SiO₂).

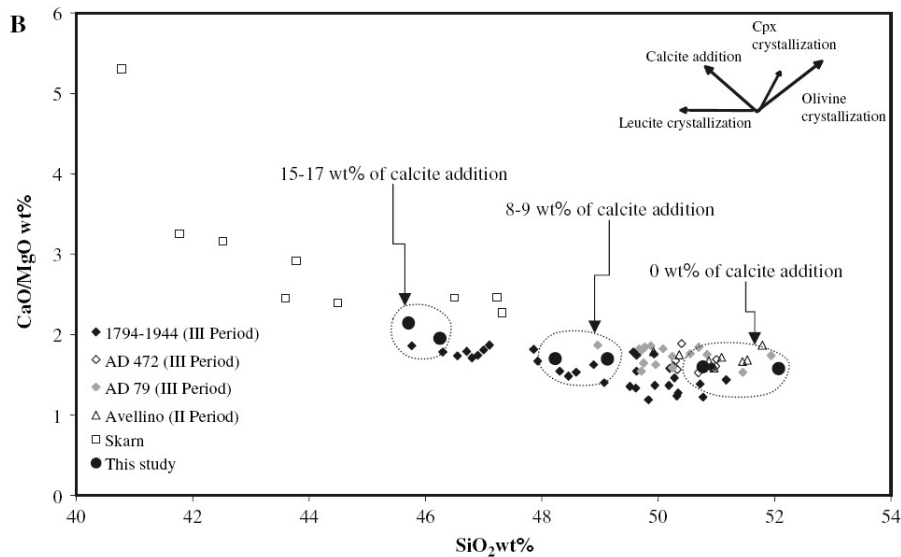


Figure 7 Comparaison de compositions de liquides expérimentaux avec des compositions de magmas primitifs du Vésuve d'après Marziano et al. (2007)

Dans ce diagramme Iacono Marziano et al. (2007b) montrent l'effet théorique de l'addition de calcite sur l'évolution chimique du magma. Cet effet est matérialisé par une flèche qui pointe vers des teneurs appauvries en silice et un rapport CaO/MgO élevé. Une telle tendance est observée depuis un ensemble d'analyses autour de 52 wt% SiO_2 et $\text{CaO/MgO} = 1.5$ vers des roches ayant jusqu'à un rapport $\text{CaO/MgO} \sim 2$ pour des teneurs en silice de l'ordre de 46 wt%. Un modèle de mélange permet d'associer un tel changement de composition à l'addition de 15 à 17 wt% de calcite. Cette étude est un exemple clair et quantifié de l'effet de l'addition de calcaire sur la chimie d'un magma.

Effets thermiques de l'assimilation : la limitation thermodynamique

Bowen (1922) pointa les importantes barrières énergétiques à l'assimilation. Il expliqua en 1928 que la dissolution de silicates dans un magma était accompagnée d'une forte absorption de chaleur, du même ordre de grandeur que la chaleur de fusion (Bowen 1928). L'assimilation d'encaissant silicaté est donc accompagnée de la cristallisation rapide du magma. Depuis cette époque, l'étude de l'assimilation de carbonates a été complétée. Des résultats de géologie expérimentale sont venus s'ajouter à de nouvelles études de terrain.

Wyllie (1974) mena des études de pétrologie expérimentale sur la transition de liquides granitiques vers des liquides de types feldspathoïdaux (sous saturés en silice) par assimilation de carbonates. Il montra que cette assimilation est limitée par une barrière thermique : comme dans le cas de la dissolution de silicate, l'assimilation de

carbonate s'accompagne d'une cristallisation rapide du magma. Une fois le magma cristallisé l'assimilation est arrêtée.

Depuis, des modèles thermodynamiques ont montré que l'assimilation d'encaissant et la désagrégation de xénolithes sont des processus endothermiques. Ils entraînent un refroidissement rapide des magmas basaltiques. Le refroidissement a pour conséquence une cristallisation brutale qui empêche toute poursuite d'assimilation.

L'assimilation ne devrait pas pouvoir excéder quelques dizaines de pourcents en masse (Glazner 2007). C'est une limite suffisamment élevée pour permettre un changement de la composition chimique du magma lié à l'assimilation. Cependant, l'assimilation d'encaissant a longtemps été considérée comme un processus local restreint au voisinage du contact entre le magma et l'encaissant. Glazner (2007) explique que les preuves chimiques et pétrographiques de contamination sont indiscutables mais que les mécanismes exacts par lesquels la contamination a lieu ne sont pas totalement compris.

Les processus envisagés sont principalement (1) l'assimilation sélective (extraction d'un liquide depuis l'encaissant), (2) l'assimilation globale (dissolution de roche dans le magma) et (3) la désagrégation des minéraux silicatés sans qu'ils ne se dissolvent dans le magma (Beard et al. 2005). La fusion partielle ou la désagrégation en minéraux isolés des xénolithes pourraient expliquer leur disparition malgré les contraintes thermodynamiques. En effet, chauffer un matériau requiert bien moins d'énergie qu'il n'en faudrait pour le fondre totalement. Lors de ces processus, si le matériau assimilé est riche en éléments volatils, on peut s'attendre à un important enrichissement du magma en fluides. Cet enrichissement n'est possible que si les fluides sont solubles dans le magma.

Effets de l'assimilation sur le dégazage des volatils du magmas

Les principaux gaz caractérisés dans les fumerolles autour des volcans actifs sont l'eau, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre. L'eau est souvent le composant majoritaire. De nombreuses mesures existent sur les concentrations en gaz de fumerolles. Cependant, les tentatives de quantification à l'échelle régionale des gaz volcaniques émis sont assez rares. De plus le CO₂ est un gaz auquel les volcanologues se sont moins intéressés. Ce désintérêt est lié à la « discrétion » du dioxyde de carbone lors des éruptions :

- Le CO₂ est incolore, il n'est pas aussi spectaculaire que les grands nuages de vapeur d'eau
- Le CO₂ est inodore, et n'est pas aussi réactif en chromatographie que le sont les gaz soufrés H₂S et SO₂.
- Le CO₂ n'est pas très corrosif comme le sont le HCl et le HF.

De plus, les abondances naturelles en CO₂ sont suffisamment importantes pour gêner les mesures de taux d'émission de CO₂ volcanique par des techniques simples. Le CO₂ magmatique est dilué dans le CO₂ atmosphérique (Figure 8).

Ainsi, peu de données existent sur les flux régionaux de dioxyde de carbone dégazés par des volcans actifs et il a fallu attendre les résultats d'Allard et al. (1991) pour avoir une estimation quantitative du dégazage de dioxyde de carbone lié à l'activité volcanique de l'Etna. L'Etna est pourtant le volcan actif présentant les flux de gaz les plus élevés.

La technique utilisée par Allard et al. (1991) consiste en des mesures de concentration de SO_2 dans des gaz émis entre 1975 et 1987, couplées à des mesures de rapport CO_2/SO_2 . Une simple multiplication permet d'avoir accès à la concentration de CO_2 . Un bilan régional à l'échelle de l'Etna est obtenu grâce à un échantillonnage aéroporté. Les gaz sont prélevés lors d'un vol circulaire au dessus de l'Etna le 22 septembre 1984. Cette étude conclue que le cratère de l'Etna émet un taux de CO_2 de 13 ± 3 Mt/an. Un dégazage du même ordre de grandeur a lieu sur les flancs du volcan, doublant ainsi la contribution de l'Etna à la hausse de la concentration en dioxyde de carbone de l'atmosphère. Les auteurs rappellent que ce flux reste minime en comparaison du flux de CO_2 anthropogénique (22 Gt/an dans les années 1990) dont il ne représente que 0.07%. Ils envisagent la possibilité d'une contribution sédimentaire, rappelant que le magma traverse d'importantes séries carbonatées dont de nombreuses xénolithes ont été trouvées dans les éjectas de l'Etna.

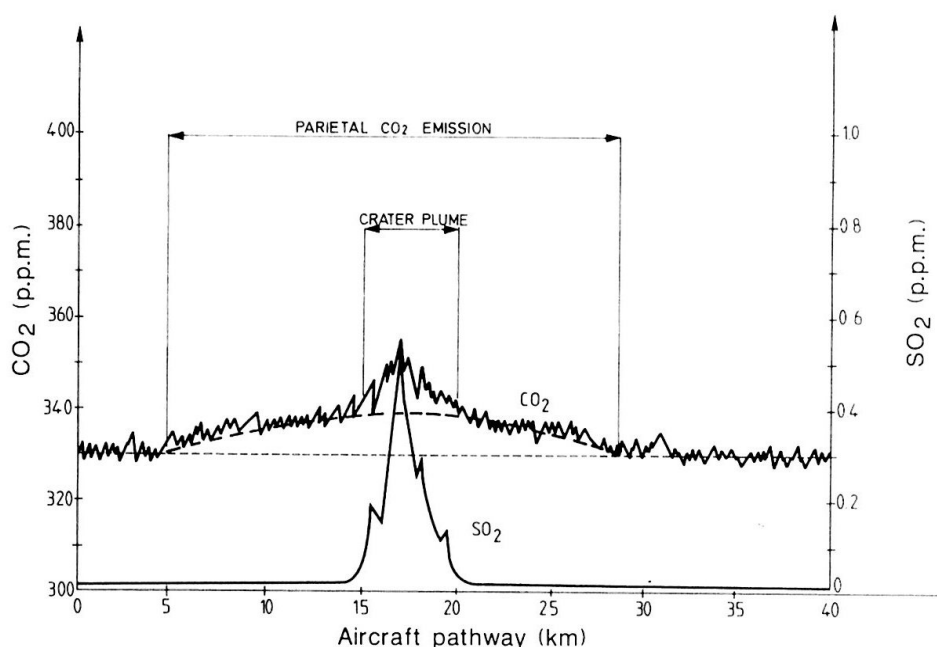


Figure 8 Concentrations atmosphériques en CO_2 et SO_2 à 3200 m d'altitude lors d'un vol circulaire au dessus de l'Etna le 22 septembre 1984 (d'après Allard et al. 1991).

D'Allesandro et al. (1997a; 1997b) ont publié une étude détaillée du dégazage de l'Etna comprenant un bilan de masse et un bilan thermique

(Tableau 1). Ce bilan pointe l'immense différence entre le volume de lave moyen annuel émis entre 1971 et 1995 ($0.0035 \text{ km}^3/\text{an}$) et le volume requis pour produire les quantités de CO_2 observées ($0.7 \text{ km}^3/\text{an}$). Une contribution crustale semble nécessaire.

Tableau 1 Estimations des paramètres du bilan de masse et d'énergie de l'Etna d'après d'Alessandro et al. (1997)

Volume of water in the aquifers of the eastern and southwestern flanks of Etna	0.15 km^3
Heat required to raise groundwater temperature by 3°C	$2 \times 10^{15} \text{ J}$
Energy released by the 1991–1993 eruption	$700\text{--}1400 \times 10^{15} \text{ J}$
Energy carried by magmatic gases during the 1991–1993 eruption	$2.5\text{--}5 \times 10^{15} \text{ J}$
CO_2 output from summit craters	$13 \pm 3 \text{ Mt/a}$
Average diffuse CO_2 output from soils	1 Mt/a
CO_2 dissolved in groundwater (assuming an infiltration value of $0.7 \text{ km}^3/\text{a}$)	0.25 Mt/a
Saturation conditions for CO_2 in magma	$P = 7 \text{ kbar}; T = 1200^\circ\text{C}$
CO_2 content in Etna's magma	0.7 wt. \%
Volume of magma required to produce the released CO_2	$0.7 \text{ km}^3/\text{a}$
Volume of lava emitted annually from 1971 to 1995	$0.035 \text{ km}^3/\text{a}$

D'Alessandro et al. (1997a) interprètent la composition chimique des gaz de l'Etna comme un mélange de trois composants : (1) l'atmosphère riche en oxygène et azote, qui participe uniquement aux gaz dissous, (2) un composant principal d'origine profonde, riche en CO_2 , (3) un composant d'origine plus superficielle, riche en CH_4 et décrit surtout dans les zones périphériques du volcan. La composition isotopique du CO_2 confirme les résultats de Marty et al. (1994) sur une origine mantellique, additionnée d'une contribution de CO_2 d'origine métamorphique ou de modifications liées à des interactions hydrothermales.

D'Alessandro et al. (1997a) proposent alors un schéma de synthèse impliquant atmosphère, aquifère, sol, sédiments carbonatés et détritiques, et magma (Figure 9).

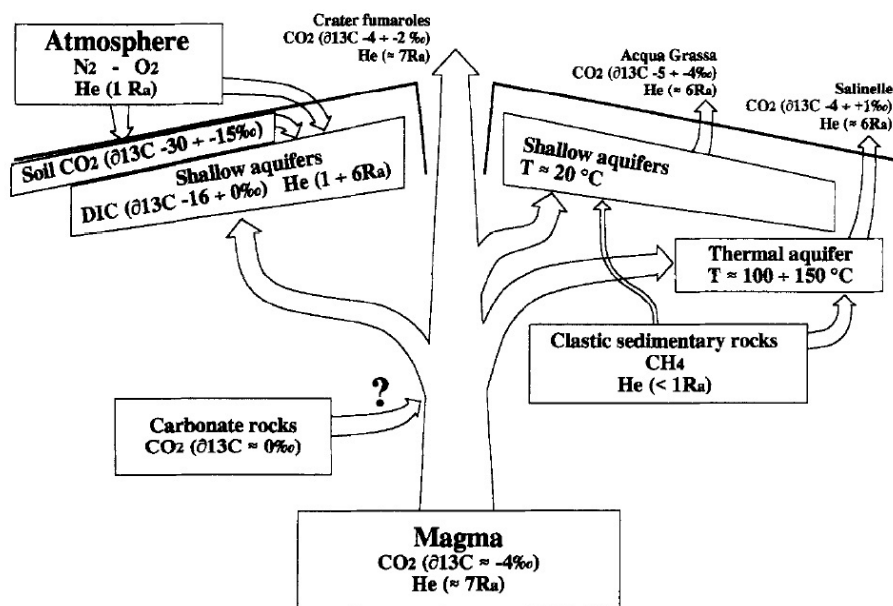


Figure 9 Modèle de formation des gaz relâchés et dissous dans les aquifères de l'Etna d'après D'Allessandro et al. 1997

Cet exemple est un cas limite, dans lequel le dioxyde de carbone émis n'est sans doute pas uniquement lié à une assimilation de roche encaissante, mais en grande partie au métamorphisme de contact autour du système de plomberie magmatique. Cet aspect nous oblige à considérer plus spécifiquement les réactions chimiques lors du métamorphisme de haute température des sédiments.

1.3. Le métamorphisme thermique

Généralités

Le thermométamorphisme concerne les changements pétrologiques associés à une élévation de température. On le rencontre principalement lors de métamorphisme régional et lors du métamorphisme de contact. Dans le contexte du métamorphisme de contact, il s'agit avant tout d'un phénomène thermique, même si souvent, une contrainte déviatorique est associée à la mise en place des corps intrusifs. Une auréole de métamorphisme est formée en bordure des intrusions. Le métamorphisme de contact de roches sédimentaires terrigènes entraîne l'échappement de grandes quantités d'eau, associée à des recristallisations qui dépendent de la composition chimique de la roche. De la même manière, le thermométamorphisme d'évaporites entraîne une déshydratation et la transformation de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en anhydrite (CaSO_4). A de plus fortes températures ($T > 900^\circ\text{C}$), une désulfatation se produit ($\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$).

Le métamorphisme de contact des carbonates est très complexe et a beaucoup été étudié dans les années 1970, pour des enjeux économiques. Les auréoles de métamorphisme de contact des

carbonates autour d'intrusions granitiques sont le siège d'intenses circulations de fluides qui sont souvent responsables de la formation de gisements. Les auréoles de métamorphisme de contact de carbonates autour d'intrusions basiques sont beaucoup moins souvent le siège de gisement. Il semble que moins de fluides soient mobilisés. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés aux interactions entre magma basique et carbonates et à leurs conséquences chimiques, minéralogiques et environnementales.

Les types de réactions lors du métamorphisme thermique des carbonates

Les roches carbonatées pures sont des systèmes chimiques simples. Elles sont essentiellement constituées de CaO, MgO (pour les calcaires dolomitiques) et CO₂. Cette simplicité chimique limite considérablement le nombre de réactions possibles lors de métamorphisme thermique. Lors d'un chauffage modéré en l'absence de fluide, seules des recrystallisations de carbonates ont lieu. Ces réactions, facilitées par la pression, changent la texture de la roche. Lorsqu'au contraire, le métamorphisme thermique est couplé à des circulations de fluides, la composition des carbonates peut être modifiée et de multiples réactions chimiques ont lieu.

C'est généralement ce qui se produit lorsqu'une intrusion se met en place : lors de la cristallisation fractionnée les volatils sont concentrés dans le magma résiduel. Lorsque la température décroît, ces fluides se séparent du magma et s'infiltrent dans l'encaissant. Cette infiltration entraîne des changements minéralogiques et la formation de « skarns ». Les skarns ont une minéralogie de calc-silicates : ils contiennent des minéraux calc-silicatés (généralement grenats et/ou pyroxènes). La roche initiale est le plus souvent une roche carbonatée transformée par métagénèse. Un certain nombre d'éléments peuvent être apportés (H₂O, Si, Al, Fe). Ils se combinent à ceux de la roche initiale et forment des silicates riches en calcium et/ou magnésium. Les calc-silicates peuvent également être produits par simple recrystallisation des phyllosilicates contenus dans les carbonates.

Sur le terrain, on remarque de grandes différences entre les auréoles de métamorphisme au contact des granites et celles au contact des gabbros. La température du magma à l'origine d'un gabbro (~ 1200°C) est supérieure à la température d'un magma à l'origine d'un granite (~ 700-900°C), néanmoins, les auréoles de contact sont bien plus développées autour des intrusions granitiques. Ceci est expliqué par la forte présence d'eau dans les magmas acides, qui contraste avec les magmas basiques plus « secs ». La teneur en eau des carbonates est très faible. Si le magma au contact est également pauvre en eau, les circulations métagénétiques sont limitées et les réactions chimiques liées au métagénétisme sont rendues impossibles. Les seuls fluides circulant dans l'auréole sont alors des fluides riches en CO₂.

Dans le cas général, eau et CO₂ sont présents et plusieurs types de réaction peuvent avoir lieu : (1) des réactions n'impliquant pas de fluide, (2) des réactions de décarbonatation, (3) des réactions de

déshydratation, (4) des réactions qui libèrent conjointement de H_2O et CO_2 , (5) des réactions consommant du CO_2 et produisant de l'eau ou inversement. Greenwood (1967) a proposé un diagramme présentant la température de stabilité des phases en fonction de la teneur des fluides en CO_2 . Les équilibres y sont représentés par des courbes dont l'allure dépend des volatils qui interviennent dans les réactions (Figure 10).

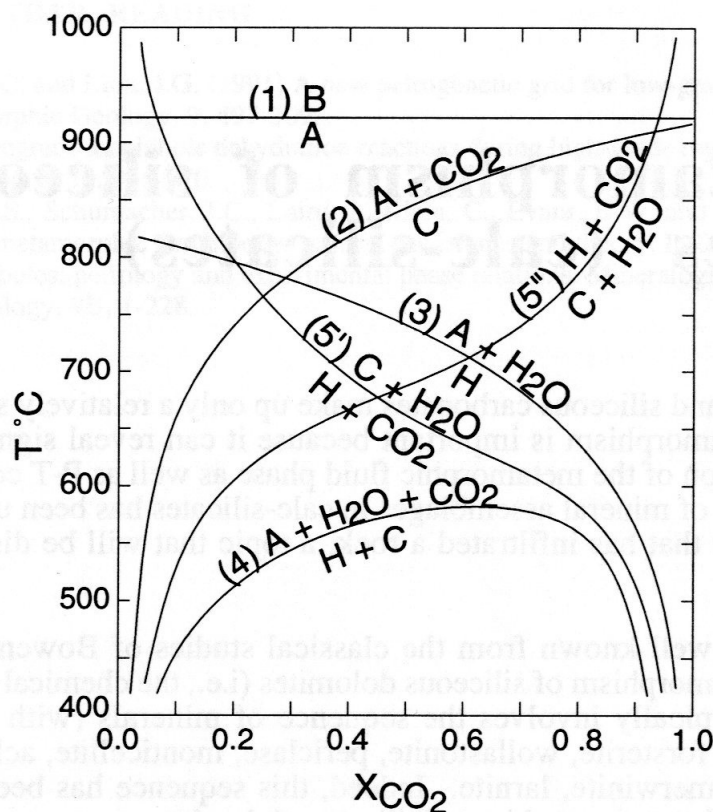


Figure 10 Diagramme T- X_{CO_2} montrant les différents types de réactions métamorphiques : (1) sans fluide, (2) décarbonatation, (3) déshydratation, (4) libération conjointe de H_2O et CO_2 , (5') et (5'') réaction qui consomme du CO_2 et produit de l'eau ou inversement. « C » correspond à une espèce carbonatée. « H » correspond à une espèce hydratée. Figure de Spear (1995) d'après Greenwood (1967).

Cette figure théorique permet de mieux comprendre la Figure 11 dans laquelle des réactions réelles entre minéraux sont représentées. Spear (1995) a obtenu la Figure 11 en utilisant la base de données thermodynamiques de Berman (1988) et le logiciel PTX de Perkins et al. (1986). En supposant une pression en fluides de 5 kbar, le logiciel montre que de nombreuses réactions de décarbonatation interviennent lors du métamorphisme de contact des calcaires. Ces réactions ont lieu à plus basse température lorsque la pression partielle en CO_2 est faible, c'est-à-dire lorsque les fluides contiennent peu de CO_2 . La présence d'eau abaisse donc la température de décarbonatation de calcaire. Les assemblages minéralogiques dans les auréoles de contact permettent de

connaître les réactions qui ont eu lieu. On peut alors estimer le dégazage associé au métamorphisme et la quantité de fluides libérés.

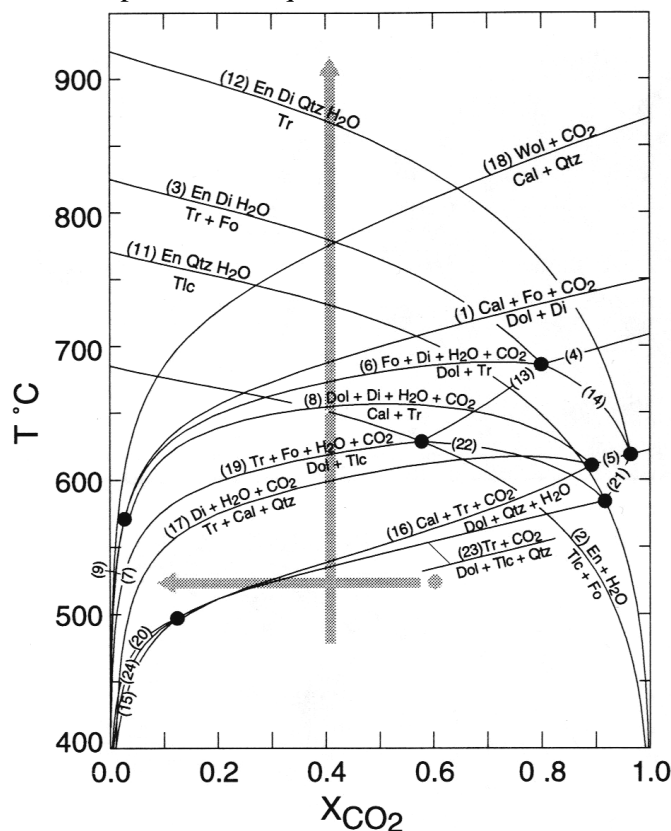


Figure 11 Diagramme de stabilité T- X_{CO_2} dans le système SiO_2 - CaO - MgO - H_2O - CO_2 d'après la base de données thermodynamiques de Berman (1988) et le logiciel PTX de Perkins et al. (1986). $P=5$ kbar. Les flèches représentent deux trajets T- X_{CO_2} : une hausse de la température à composition de fluide constante (flèche verticale) et un changement de composition de fluide à température constante (flèche horizontale). D'après Spear (1995).

La formation des calc-silicates et les dégazages associés

Les apports du métamorphisme régional

Que se passe-t-il lors de la formation des calcsilicates ? Est-elle accompagnée d'une grande perte de masse et de volume dans les métacarbonates ? C'est pour répondre à ces questions que Ague (2003) a réalisé un bilan de masse géochimique et minéralogique des métacarbonates des schistes de Wepawaug dans le Connecticut (USA).

Cet exemple n'est pas en contexte de thermométamorphisme de contact, mais en contexte de métamorphisme thermique régional. C'est néanmoins un excellent exemple transposable à toutes les séquences sédimentaires contenant des carbonates qui subissent du thermométamorphisme.

Le site d'étude est un lieu privilégié pour réaliser un bilan de masse géochimique et minéralogique des métacarbonates parce qu'il a beaucoup été étudié (Hewitt 1973; van Haren et al. 1996) et que des

données existent sur les volatils ainsi que sur les compositions élémentaires et isotopiques des roches. Ague (2003) ajoute à cette base de donnée toute une série d'analyses (149 analyses de roche totale) d'échantillons sélectionnés sur un profil perpendiculaire aux isogrades de métamorphisme.

D'après Ague (2003) la perte de masse liée à l'échappement des volatils lors de la formation des calc-silicates est considérable. Jusqu'à 95% des volatils ont été dégazés dans les zones de plus haut degré de métamorphisme (Figure 12). Les calc-silicates représentant souvent une fraction significative des roches métamorphiques de moyen et haut grade, le transfert de masse lié à la perte des volatils est probablement gigantesque.

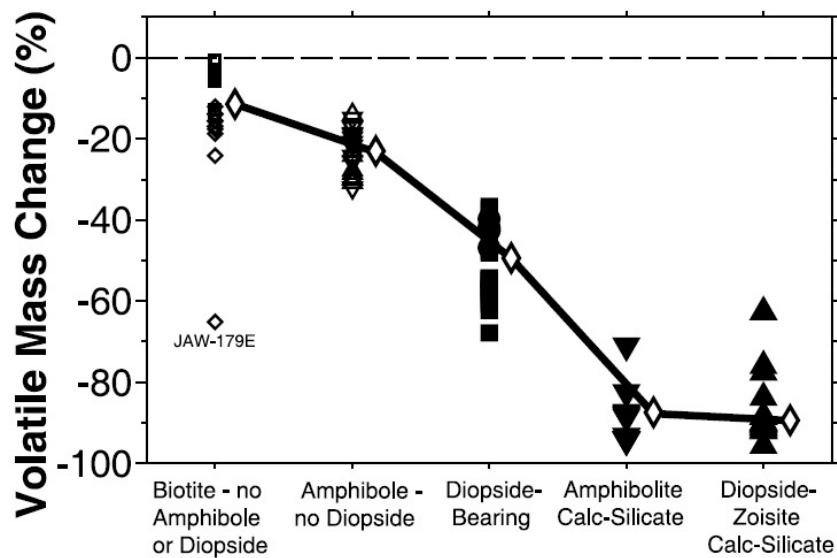


Figure 12 Perte de volatils (% massique), essentiellement liée à la décarbonatation en fonction des zones de métamorphisme régional de carbonates dans les Wepawaug Schists, Connecticut, USA. (d'après Ague 2003).

Ague (2003) fait la synthèse de ses résultats par une carte qui présente le pourcentage de perte en volatils (Figure 13). Cette carte montre l'étendue du phénomène. Une surface de ~ 4 km² présente des changements de teneur en volatils de plus de 55% (en rouge sur la carte).

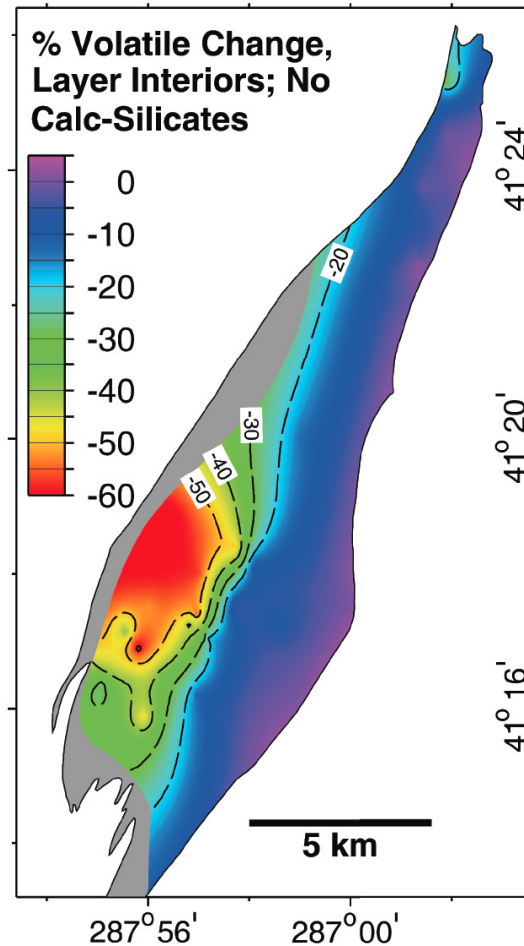


Figure 13 Carte régionale du pourcentage de perte en volatils dans les métacarbonates (calc-silicates exclus) des zones de métamorphisme régional des Wepawaug Schists, Connecticut, USA (d'après Ague 2003)

Ces résultats ont été obtenus dans un contexte de métamorphisme régional. Ils donnent cependant une excellente idée du type de transformations attendues lors du thermométamorphisme de contact de carbonates.

Les apports de l'étude détaillée d'auréoles de métamorphisme

L'étude du métamorphisme de contact est avantageuse vis-à-vis de celle du métamorphisme régional pour plusieurs raisons. (1) Des changements significatifs de grade de métamorphisme ont lieu sur des distances plus courtes, (2) les modèles de refroidissement des intrusions permettent d'avoir une idée de l'évolution thermique de l'auréole, (3) il s'agit d'un métamorphisme quasi-isobare, (4) l'histoire tectonique et

thermique est souvent plus simple que les processus complexes intervenant dans le métamorphisme régional.

Un exemple bien documenté est la granodiorite d'Alta. Cette intrusion d'âge éocène (38 Ma d'après Crittenden et al. (1973)) est située dans les montagnes Wasatch au nord de l'Utah. Elle s'est mise en place dans des formations sédimentaires. Les roches sédimentaires sont principalement des quartzites du Précambrien et du Cambrien reposant sous des calcaires et dolomies du Cambrien.

Cook et Bowman (2000) ont étudié l'auréole de métamorphisme associée à la granodiorite d'Alta. Cette auréole de contact s'est développée dans les dolomies siliceuses selon la séquence d'isogrades progrades: (1) talc – (2) trémolite – (3) forstérite – et (4) périclase (Figure 14).

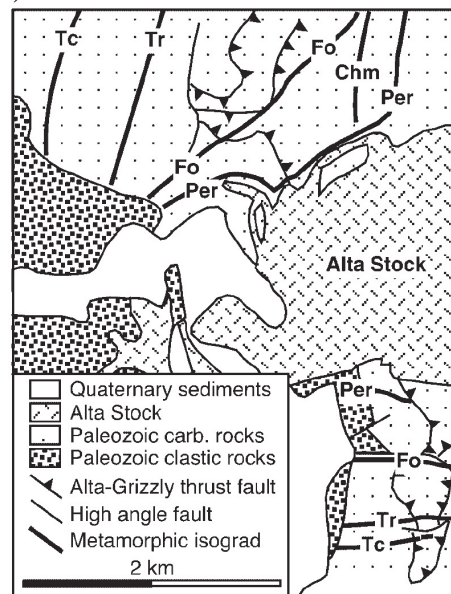


Figure 14 Carte géologique de l'auréole de contact de Alta dans les montagnes Wasatch du nord de l'Utah (USA). Isogrades : Tc, talc ; Tr, tremolite ; Fo, forstérite ; Chm, clinohumite; Per, periclase (synthèse de travaux antérieurs par Cook et Bowman 2000)

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

- (1) $3 \text{ Do} + 4 \text{ Qz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Tc} + 3 \text{ Cc} + 3 \text{ CO}_2$
- (2) $2 \text{ Tc} + 3 \text{ Cc} = \text{Tr} + \text{Do} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
ou $5 \text{ Do} + 8 \text{ Qz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Tr} + 3 \text{ Cc} + 7 \text{ CO}_2$
- (3) $\text{Tr} + 11 \text{ Do} = 8 \text{ Fo} + 13 \text{ Cc} + 9 \text{ CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{Do} = \text{Per} + \text{Cc} + \text{CO}_2$

Avec Do = dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

Qz = quartz (SiO_2)

Tc = talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

Cc = calcite (CaCO_3)

Tr = trémolite ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)

Fo = forstérite (Mg_2SiO_4)

Per = Périclase (MgO)

Toutes ces réactions produisent du dioxyde de carbone. Dans les zones de métamorphisme de plus haut grade (zone à « périclases »), il ne reste que des reliques de périclases, ces derniers ayant été hydratés en brucite (de formule $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Cette zone est tout particulièrement développée au nord de l'intrusion (plusieurs centaines de mètres) comme le montre la Figure 14.

Cook et Bowman (2000) ont montré que pour l'auréole de contact de la granodiorite d'Alta, et fidèlement à ce que Baumgartner et Ferry (1991) et Ferry (1991) avaient proposé pour d'autres auréoles de contact, la proportion de CO_2 dans les fluides augmente avec la température pendant le réchauffement de l'auréole.

Cook et Bowman (2000) ont estimé le flux total de fluides durant l'épisode de métamorphisme en faisant un modèle simple à une dimension (Figure 15). Il utilisent le modèle de Ferry (1996) et considèrent que : (1) un flux d'eau provient de l'intrusion (0% de CO_2), (2) chaque zone de métamorphisme a un taux de dégazage propre, (3) les zones les plus externes émettent du CO_2 qui s'ajoute au CO_2 émis dans les zones les plus internes. En conséquent, la proportion de CO_2 dans les fluides augmente depuis le contact avec l'intrusion (0% CO_2) jusqu'à l'extérieur de l'auréole (95% de CO_2).

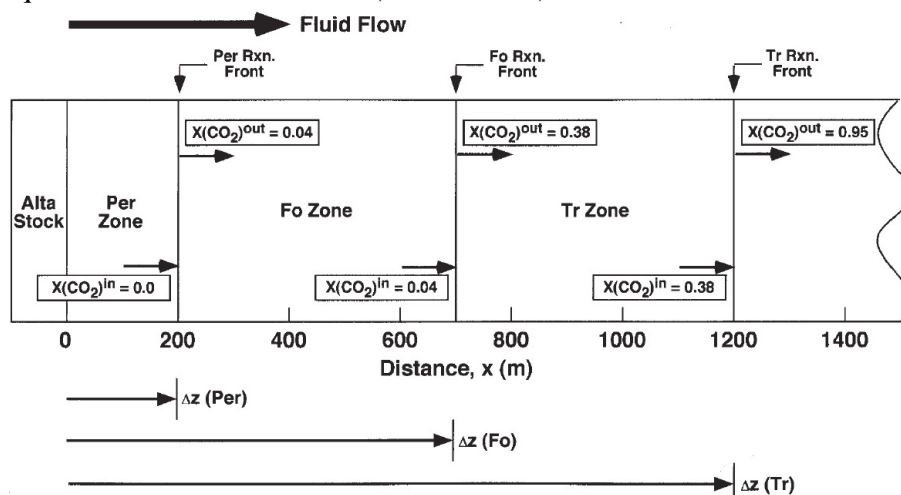


Figure 15 Modèle à une dimension permettant d'estimer la quantité de fluides infiltrés au sud de l'auréole de contact d'Alta (d'après Ferry 1996 repris par Cook et Bowman 2000).

Ce modèle relativement simple permet d'avoir une quantification de la perte totale de CO_2 dans l'auréole. Les flux estimés sont $4.2 \cdot 10^7$ mol/m² pour la zone à périclase, $6.6 \cdot 10^5$ mol/m² pour la zone à forstérite et $2.0 \cdot 10^5$ mol/m² pour la zone à trémolite.

Cet exemple montre l'une des rares tentatives de quantification de dégazage dans une auréole de contact. Il s'agit d'un cas assez particulier où un important flux d'eau est introduit dans le système par la granodiorite.

Préciser la nature et le volume des fluides mis en jeu lors de l'assimilation des sédiments ou de leur métamorphisme de contact est un enjeu majeur, nécessaire pour contraindre l'évolution des magmas et

comprendre la formation des skarns. Les compagnies minières qui exploitent des gisements de métaux magmatiques et périmagmatiques sont intéressées par la compréhension de ces processus pétrogénétiques.

II. Les gisements de métaux associés

II.1. Diversité des gisements de métaux magmatiques (Cu-Ni-PGE, Oxydes)

Depuis la définition de De Launay (1934) citée par Pelissonnier (2002), la notion de gisement minéral n'a pas beaucoup changé. Elle ne consiste plus uniquement en un site où a lieu l'extraction d'un « métal déterminé » mais est élargie à des matériaux non-métalliques. La notion de « minerai » comporte toujours une étroite relation avec l'économie. Un gisement de minerai est finalement une accumulation « exploitable », quel que soit le type de substance et la taille du gisement. Il s'agit d'une définition économique plus que géologique.

Les gisements magmatiques économiquement intéressants sont :

- (1) les gisements de sulfure (de nickel et de cuivre)
- (2) les gisements d'oxydes (de fer, titane, vanadium, étain)
- (3) les gisements de platinoïdes (ou « PGE ») (associés à d'autres gisements de chromite ou de nickel sulfuré)
- (4) les gisements de chromite (de formule $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4$).

Pour qu'un gisement soit exploitable, il doit comporter des concentrations importantes, ou de grands volumes de concentration moyenne. C'est ce que l'on observe lorsque l'on recense les exploitations de nickel d'origine magmatique (Figure 16). Dans ce diagramme présentant la teneur en nickel en fonction de la masse totale de minerai, les gisements sont selon une ligne qui va de petits gisements, intéressants car comprenant du minerai très pur (e.g. Kambalda), à de grands gisements comprenant d'énormes réserves de minerai moins riche en nickel (e.g. Merensky Reef).

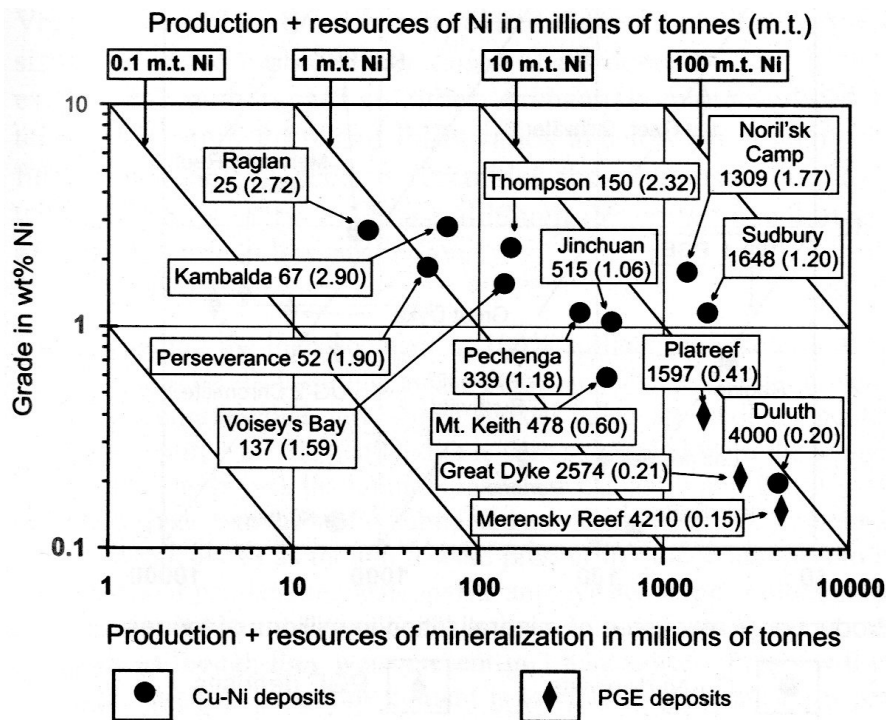


Figure 16 Principaux gisements magmatiques de nickel dans le monde disposés dans un graphique présentant la concentration en Ni en fonction de la masse totale de minerai dans chaque gisement. D'après Naldrett (2004)

Dans la plupart des gisements magmatiques, la partie exploitée n'est qu'une fraction d'un ensemble magmatique plus vaste, qui a concentré un ou plusieurs éléments. La cristallisation « normale » de corps magmatiques issus de processus magmatiques « normaux » ne produit pas de concentrations « anormales » de métaux d'importance économique. L'important est donc de comprendre les phénomènes qui perturbent le cycle « normal » de fusion partielle, transport magmatique, interaction avec encaissant et cristallisation.

II.2. Les principes de formation

Les gisements purement magmatiques sont formés par les processus classiques de cristallisation et ségrégation dans des magmas basiques à ultrabasiques. Pendant le trajet de ces magmas vers la surface, ils peuvent être stockés dans des chambres magmatiques et cristalliser comme intrusion ou simplement traverser les chambres magmatiques et se mettre en place en surface comme coulées de lave. Leur cycle de mise en place comprend leur fusion, leur transfert avec éventuellement assimilation d'encaissant et leur cristallisation. Les roches formées contiennent quasi-exclusivement des silicates avec des teneurs minimales en oxydes et sulfures.

Dans certains cas, des petites différences (1) dans la composition de la source mantellique, (2) dans le degré de fusion partielle, (3) dans l'assimilation de matériel crustal et (4) dans les mécanismes de mise en

place ou de cristallisation peut aboutir à l'accumulation de métaux dans des concentrations économiquement exploitables. Les phases magmatiques exploitées sont des phases « normales », qui sont simplement accumulées.

Globalement, seuls les phénomènes d'immiscibilité magmatique (voir l'étude de Noril'sk) ou de cristallisation fractionnée et ségrégation (voir l'étude des chromites du Bushveld), permettent la concentration d'éléments et la formation de gisements économiquement exploitables. Pour comprendre la formation d'un gisement, il est important de chercher la perturbation responsable d'une cristallisation fractionnée anormale, ou d'une immiscibilité.

II.3. Le rôle de l'assimilation des sédiments dans la formation des gisements

La composition des roches sédimentaires est très différente de la composition des magmas basiques. L'assimilation des sédiments est donc une perturbation efficace de l'évolution chimique d'un magma. L'assimilation de faibles volumes de sédiments entraîne des changements significatifs de la composition du magma, et donc une perturbation du comportement du magma.

Mécanisme d'Irvine (1977) : formation des chromites du Bushveld par contamination d'un magma basique

Irvine (1975; 1977) fut sans doute l'un des premiers à suggérer l'importance de l'assimilation de roches sédimentaires par des magmas pour expliquer la formation d'un minerai. Le gisement de chromites du Bushveld est l'exemple type de gisement de chromite composé par des cumulats. C'est un complexe étonnant dans la mesure où c'est à la fois le plus grand complexe basique lité du monde (Figure 17) et le plus grand gisement de platinoïdes et de chromites. L'ensemble s'est formé dans un temps très bref (5 Ma pour le complexe et moins de 1 Ma pour la partie basique) il y a environ 2053 Ma (Harmer and Armstrong 2000).

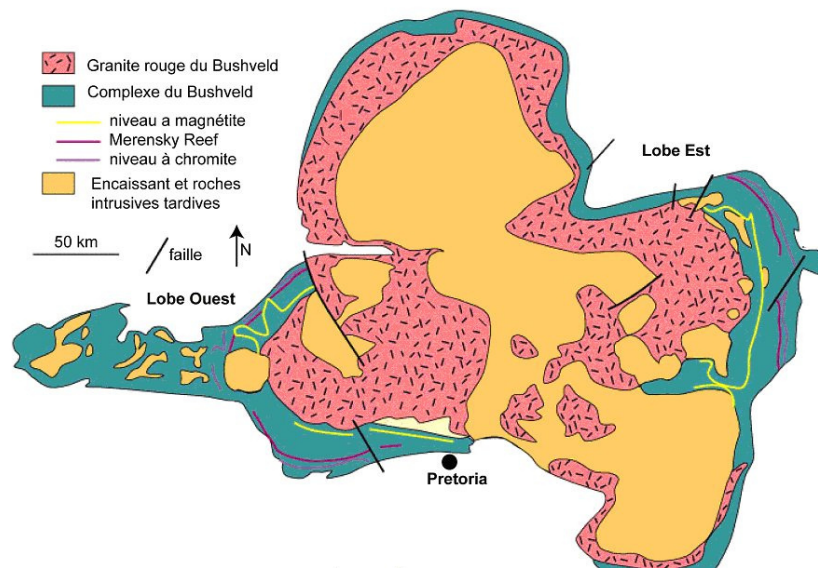


Figure 17 Carte géologique simplifiée du Bushveld. Modifiée d'après Willemse (1964), Wager and Brown (1968), and Irvine et al. (1983).

La présence de cumulats de chromites dans le bas de l'intrusion a fait proposer à Irvine (1975; 1977) un mécanisme de formation lié à une perturbation de la séquence de cristallisation (Figure 18). Pour expliquer la formation des gisements de chromite du Bushveld, Irvine utilise le diagramme triangulaire (Silice-Olivine-Chromite). La Figure 18a montre le champ des compositions magmatiques naturelles. Le diagramme de phase nous indique qu'avec de telles gammes de composition la séquence de cristallisation attendue serait (1) olivine, (2) olivine + chromite, (3) olivine + chromite + orthopyroxène. La chromite est alors diffuse dans un cumulat riche en olivine. Elle n'est pas concentrée et exploitable comme c'est le cas dans le Bushveld.

Dans l'intrusion du Bushveld, la zone riche en chromite est litée de façon très spectaculaire. Elle est épaisse d'environ 1000 m et montre 8 cycles plus ou moins complets, formés de cumulats répétant une même séquence. Cette séquence est composée (1) de roches ultramafiques (chromitites, harzburgite, pyroxénite), (2) de norites, (3) d'anorthosites. Les niveaux à forte concentration en chromite (> 90%) sont d'épaisseur métrique.

Pour expliquer la présence de couches de chromite quasi-pure, Irvine propose que la composition du magma ait été modifiée et se soit déplacée dans le champ de stabilité de la chromite. Le nouveau magma cristallise de la chromite seule jusqu'au cotectique. Les premiers instants du refroidissement du magma modifié permettent la cumulation de chromite uniquement et donc la formation du gisement.

Deux modèles permettraient d'expliquer la modification de la composition chimique du magma, nécessaire au changement de séquence de cristallisation. Le premier modèle (Figure 18b) repose sur l'assimilation de roche encaissante, du granite dans le cas du Bushveld. La teneur en silice est alors fortement modifiée et la composition du

magma est dans le champ de stabilité de la chromite. Le second modèle (Figure 18c) ne nécessite pas d'assimilation de roche de l'encaissant mais repose sur le mélange de deux magmas, l'un primitif, l'autre évolué. Ce modèle repose sur la forme (courbe) du cotectique. Le magma hybride formé sort du champ de stabilité de l'olivine pour entrer dans celui de la chromite.

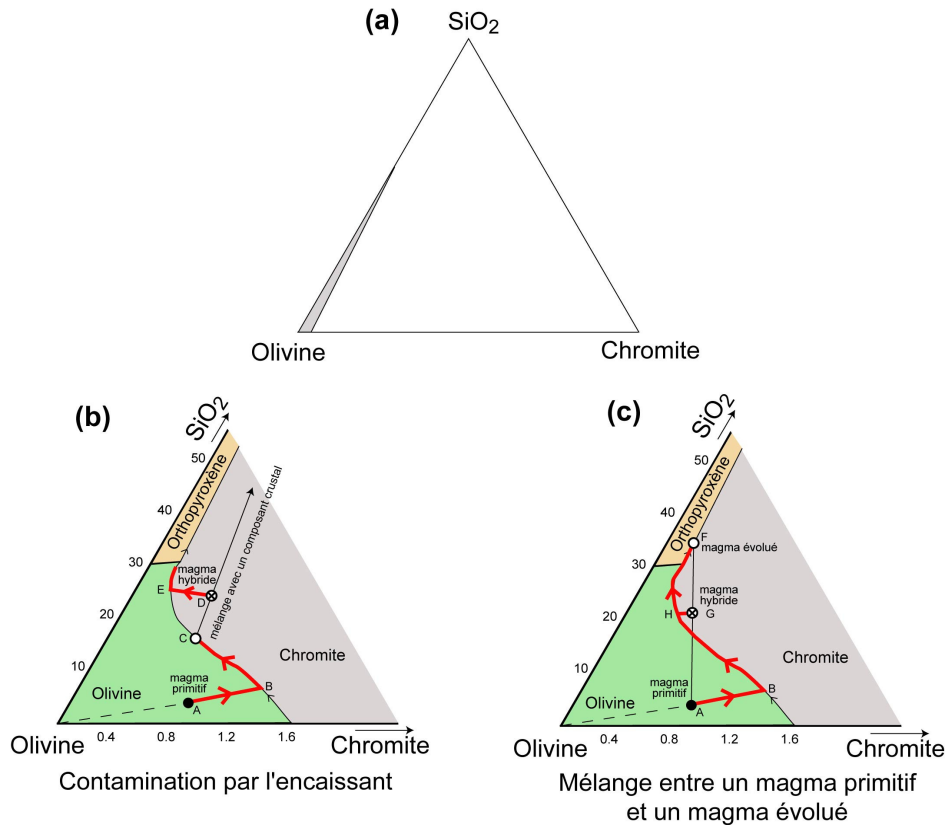


Figure 18 Mécanismes de Irvine (1975 ; 1977) pour expliquer la formation des gisements de chromites du Bushveld. (a) Représentation dans le diagramme triangulaire (Silice-Olivine-Chromite) des gammes de compositions naturelles. (b) Cas de contamination par l'encaissant : le magma primitif (A) évolue lors de la cristallisation d'olivines vers le point (B). Il suit ensuite la ligne cotectique en direction du point (C). Si à ce moment, il est enrichi en silice par une contamination de l'encaissant (granite), le magma hybride (D) se trouve dans le champ de stabilité de la chromite. Entre (D) et (E) le magma hybride ne cristallise que des chromites. C'est cette cristallisation exclusive de chromite qui crée une concentration suffisante pour former le gisement. (c) Cas de mélange entre un magma primitif (A) et un magma évolué (F) : un tel mélange produit un magma hybride (G) dont la composition chimique entraîne une cristallisation exclusive de chromite sur le trajet de (G) vers (H).

Ces deux mécanismes illustrent l'impact d'un changement de composition chimique sur la séquence de cristallisation et sur la métallogénie dans les complexes basiques lités.

Mécanisme de Naldrett : formation des sulfures de Ni-Cu-PGE de Noril'sk par assimilation de granitoïdes et d'évaporites

Le gisement de Noril'sk, au nord de la Sibérie, est un exemple de gisement de nickel sulfuré. Il pourrait avoir été exploité dès les XVIème et XVIIème siècles par les cosaques. Cependant, les premières archives concernant ce gisement sont des textes d'un commerçant russe, K.M. Sotnikov. Son petit fils réalisa un échantillonnage et une identification des sulfures de Noril'sk en 1915 à l'université de Tomsk. Après les révolutions russes, une première campagne d'exploitation a été entreprise par l'état dans les années 1920 (Kunilov 1994).

La Figure 19 montre la structure des trapps de Sibérie dans la région de Noril'sk. Elle a été obtenue par des études de terrain et des interprétations de carottage. La présence de mines à ciel ouvert facilite l'observation. Les intrusions minéralisées y sont visibles au contact de roches sédimentaires. Elles font partie d'un immense réseau de sills qui a alimenté les trapps de Sibérie. La surface de contact entre le magma et l'encaissant est très importante et facilite les échanges. Une synthèse des lithologies traversées est présentée sous la forme d'une colonne stratigraphique (Figure 20). Ce document initialement proposé par Czamanske et al. (2002) montre que les intrusions ont traversé des calcaires, marnes (« marls ») et évaporites du Silurien et du Dévonien. Certaines se sont mises en place au sein même de ces formations, tandis que d'autres se sont installées dans les formations supérieures comprenant des sédiments terrigènes du Carbonifère et du Permien.

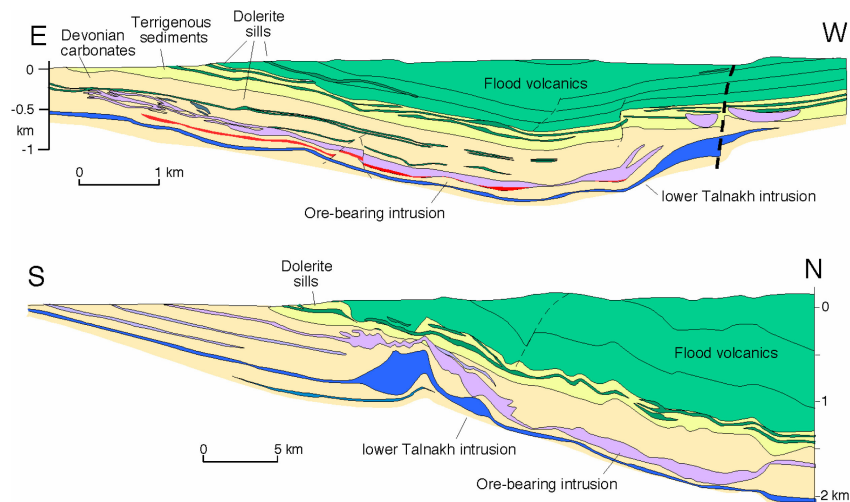


Figure 19 Coupes des trapps de Sibérie dans la région de Noril'sk basée sur des profils de réflexion sismique et des forages (Czamanske et al. 2002).

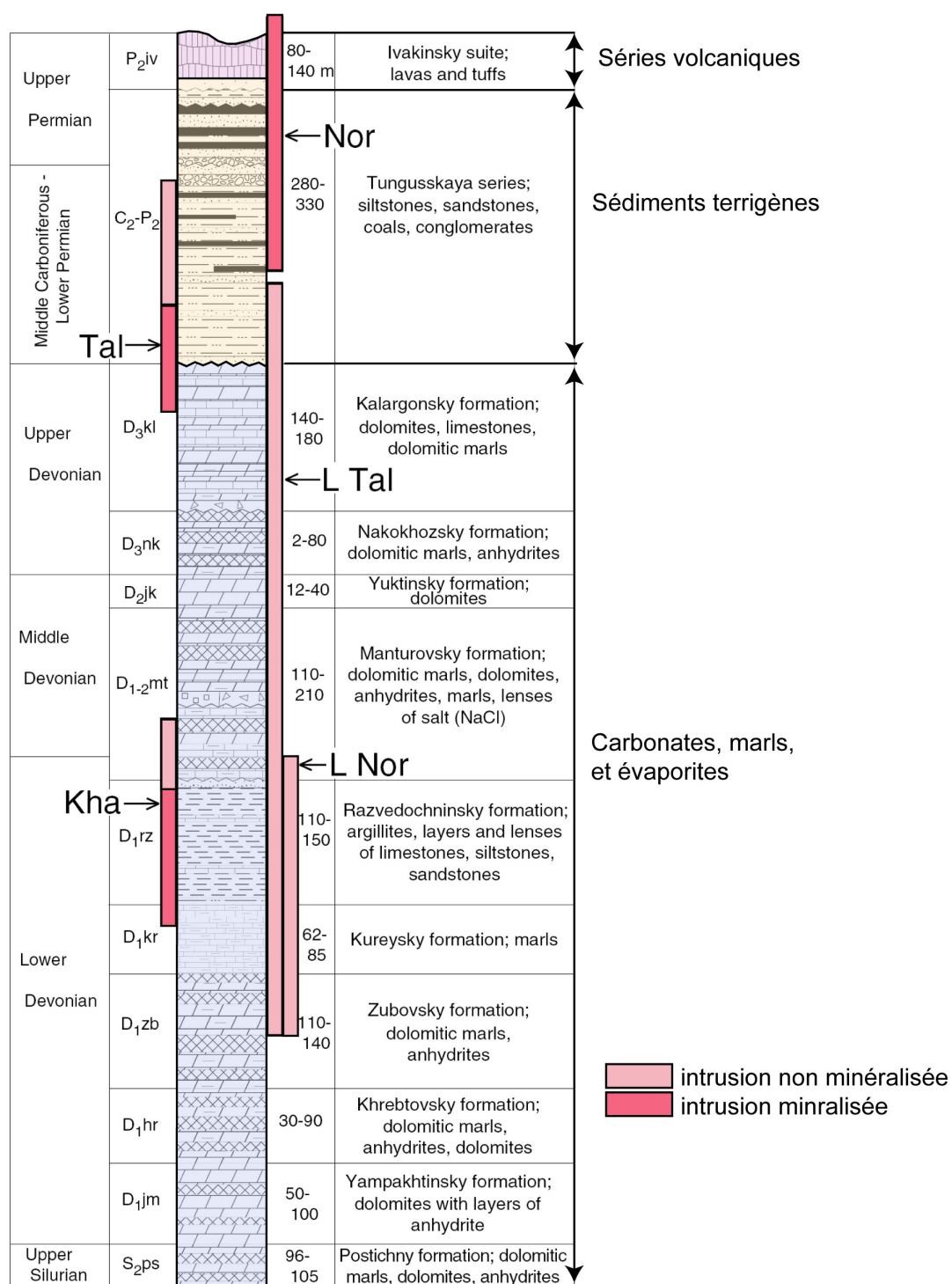


Figure 20 Colonne stratigraphique des formations Siluriennes à Permienne basée sur les épaisseurs typiques au niveau du gisement de Talnakh. Les positions des différentes intrusions sont également représentées (Nor=Noril'sk I; L Nor= Lower Noril'sk; Tal = Talnakh ; Kar = Kharaelakh; L Tal = Lower Talnakh). Figure modifiée d'après Czamanske et al. (2002)

Les gisements de sulfures de nickel résultent de la séparation d'un liquide sulfuré immiscible et sont rencontrés dans des roches de type gabbroïque (c'est le cas pour Noril'sk) ou ultrabasique (e.g. Kambalda en Australie). Dans le cas de Noril'sk, le gisement est situé dans des intrusions basiques kilométriques associées à la grande province magmatique de Sibérie (251 Ma).

Parallèlement à l'enrichissement en platinoïdes observé dans les intrusions minéralisées, on observe un appauvrissement en PGE dans les basaltes émis au niveau de Noril'sk. On pense qu'un transfert des éléments du groupe du platine a lieu, depuis le magma à l'origine des basaltes, vers le liquide à l'origine des intrusions minéralisées.

L'aspect majeur de la formation de sulfures magmatiques est que le magma devient saturé en sulfures et ségrège un liquide sulfuré immiscible avec le liquide silicaté. Les sulfures sont ensuite rassemblés, et réagissent avec de grands volumes de magma à partir desquels ils concentrent les éléments chalcophiles. La ségrégation d'un liquide sulfuré n'a généralement pas lieu lors du refroidissement « normal » d'un magma basique. La formation des gisements comme Noril'sk soulève donc quelques questions :

1. Quelle est l'origine de la séparation entre les sulfures et le liquide silicaté ?
2. Le nickel, le cuivre et les platinoïdes sont sans aucun doute d'origine magmatique, mais d'où vient le soufre ?
3. Comment suffisamment de sulfures sont-ils concentrés pour former le gisement ?

1. La séparation des sulfures

La séparation d'un liquide sulfuré intervient lorsque la concentration en soufre est supérieure au seuil de solubilité des sulfures. Plusieurs processus permettent la saturation des sulfures, en agissant sur la concentration en soufre ou sur la solubilité des sulfures. Le processus le plus évident est lorsqu'il y a addition de soufre dans le liquide silicaté. Si suffisamment de soufre est ajouté pour franchir le seuil de solubilité, un liquide sulfuré immiscible avec le liquide silicaté est formé. Cependant, la séparation d'un liquide sulfuré est également observée dans d'autres circonstances, lorsque le seuil de solubilité des sulfures est abaissé.

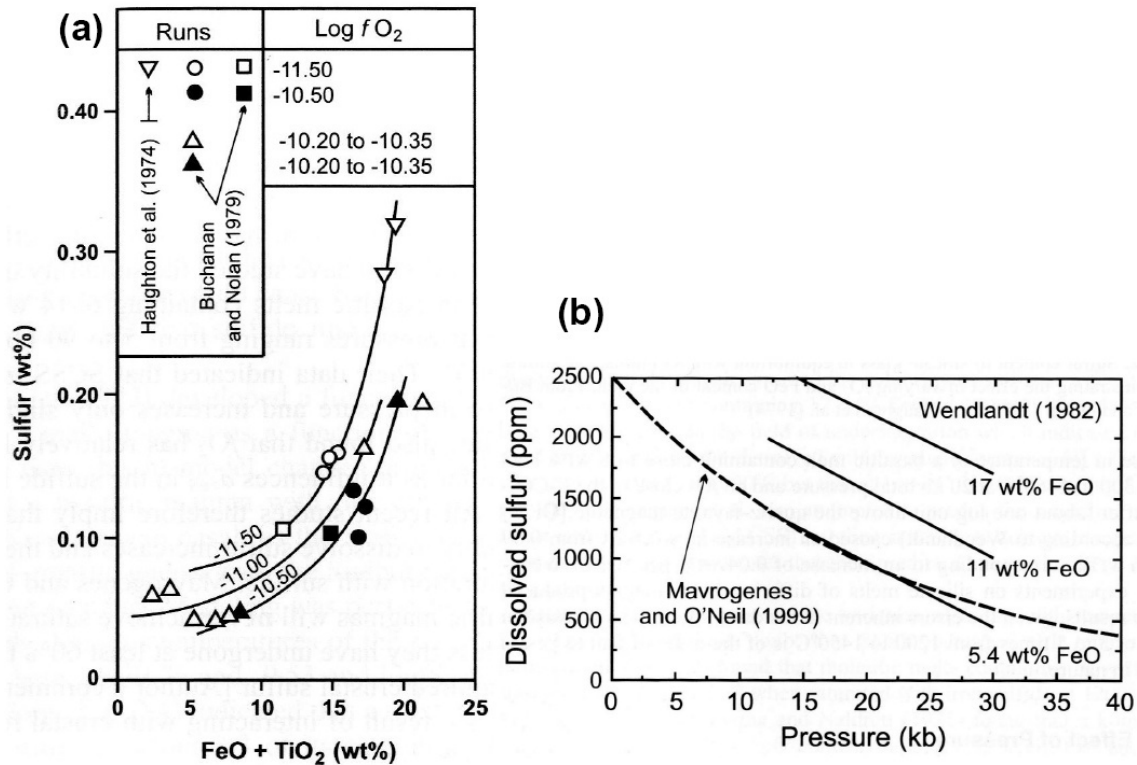


Figure 21 (a) Teneur en soufre d'un verre silicaté à l'équilibre avec un liquide sulfuré immiscible, montrant l'effet de fO_2 et la teneur en FeO + TiO₂. Figure de Naldrett (2004) d'après les résultats de Buchanan et Nolan (1979) et Haughton (1974). (b) Détermination expérimentale de la solubilité du soufre dans des liquides basaltiques ayant des teneurs en FeO de 5.4 wt%, 11 wt% et 17wt% en fonction de la pression. La température est fixée à 1400°C. Figure de Naldrett (2004) d'après les données de Wendlandt (1982) et Malvrogenes et O'Neill (1999).

La Figure 21a réalisée par Naldrett (2004) présente des résultats de pétrologie expérimentale obtenus par Haughton et al. (1974) et Buchanan et Nolan (1979). Cette figure montre que la teneur en soufre d'un verre silicaté à l'équilibre avec un liquide sulfuré immiscible dépend de la fO_2 et de la teneur en FeO + TiO₂. Il y a une étroite corrélation entre la teneur en soufre d'un liquide silicaté lors de la saturation de sulfures et sa teneur en fer (Haughton et al. 1974). Plus le liquide contient de fer, plus le seuil de solubilité des sulfures est élevé (Figure 21a).

Le seuil de solubilité des sulfures dépend également de la fugacité en oxygène (Buchanan and Nolan 1979). Plus la fugacité en oxygène est élevée, plus le seuil de solubilité des sulfures est bas (Figure 21a). La saturation des sulfures peut être liée à une baisse de la teneur en fer ou à une hausse de la fugacité en oxygène.

Le seuil de saturation des sulfures dépend également de paramètres physiques. Wendlandt (1982) a montré que la solubilité des sulfures augmente avec la température. La Figure 21b montre des quantifications de la solubilité du soufre dans des liquides basaltiques ayant des teneurs en FeO de 5.4 wt%, 11 wt% et 17 wt% en fonction de la pression. Cette figure réalisée par Naldrett (2004) est basée sur des expériences menées

à 1400°C par Wendlandt (1982) et Mavrogenes et O'Neill (1999). La solubilité des sulfures décroît de façon très importante avec la pression. Lorsqu'un magma subit une ascension, sa capacité à dissoudre le soufre augmente et la saturation des sulfures devient moins aisée.

2. L'origine du soufre

L'existence d'un gisement de sulfure mis en place dans des roches sédimentaires riches en sulfates (évaporites) soulève la question de l'origine du soufre du minéral. Des analyses de la composition en isotopes de soufre ont été faites sur les roches éruptives (basaltes), les intrusions minéralisées et non-minéralisées et les évaporites (Figure 22). Ripley et al. (2003) montrent que la composition des basaltes est très proche de la composition mantellique, avec un $\delta^{34}\text{S}$ compris entre 0 et 4 ‰ (par rapport à la troïlite de Cañon Diablo). Les évaporites ont une composition isotopique bien tranchée avec des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ comprises entre 18 et 20 ‰. Les intrusions non-minéralisées ont une composition isotopique relativement similaire à celle des basaltes, tandis que les intrusions minéralisées ont une composition isotopique du soufre intermédiaire entre celle des basaltes et celle des évaporites ($\delta^{34}\text{S} \sim 10$ ‰). Ces mesures permettent de tracer l'origine du soufre contenu dans les sulfures de Noril'sk : une partie de ce soufre est purement magmatique, tandis qu'une autre partie a été incorporée par assimilation de sulfates des évaporites.

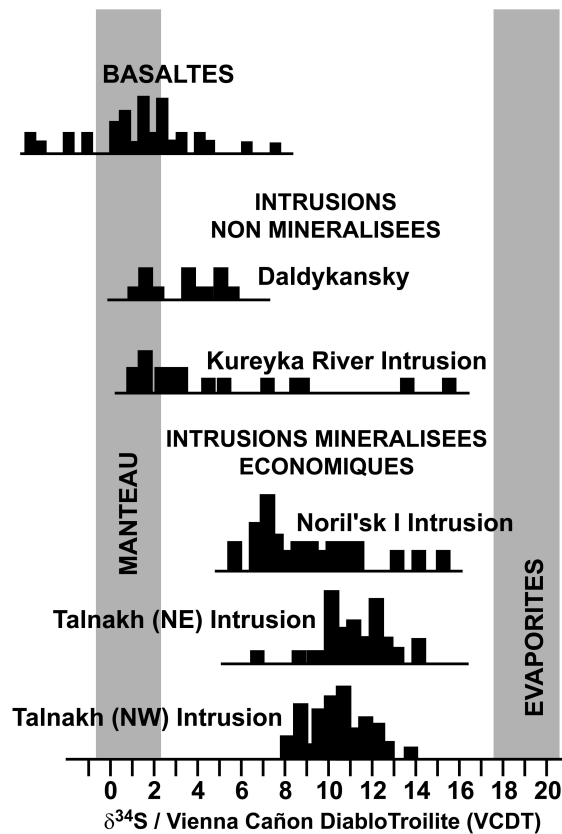


Figure 22 : Composition isotopique en soufre des roches magmatiques dans la région de Noril'sk. Les compositions du manteau et de l'encaissant évaporitiques sont également indiquées. Modifié d'après Ripley et al. (2003).

3. La concentration des sulfures pour former le gisement

De Bremond d'Ars et al. (2001) ont réalisé un modèle analogique de migration des liquides sulfurés. Une solution de polymères d'hydroxyethylcellulose est utilisée comme analogue de magma. Sa viscosité est ajustée en variant la concentration de polymère dissout dans l'eau. Une huile de silicone est utilisée comme analogue du liquide sulfuré. L'huile de silicone est immiscible dans la solution de polymère et plus dense. Le modèle étudie le comportement de ces fluides lors de leur ascension dans un conduit.

Les gouttelettes de liquide sulfuré peuvent être remontées vers la surface. Il faut pour cela qu'elles soient transportées par un liquide silicaté circulant à des vitesses raisonnables. L'accumulation de liquide sulfuré peut être liée à une diminution de la vitesse d'ascension du liquide silicaté. Cette diminution de la vitesse du courant peut être causée par un agrandissement de la section des conduits ou au passage d'un écoulement vertical à un écoulement horizontal. De Bremond d'Ars et al. (2001) ont également montré que l'accumulation de liquide sulfuré n'a pas lieu durant le transport. Il s'agit d'un processus lent.

D'après Naldrett (1992; 2004), la plupart des gisements de Ni-Cu-PGE sont formés lorsqu'un magma assimile son encaissant. Ce processus abaisse la solubilité des sulfures dans les silicates (lorsque des roches siliceuses sont assimilées) ou augmente la teneur du liquide silicaté en sulfures (lorsque des roches riches en soufre sont assimilées). Ce processus peut également modifier la fugacité en oxygène du liquide silicaté. Par exemple, l'assimilation de carbonates peut augmenter la fugacité en oxygène d'un magma (Wenzel et al. 2002).

Un premier modèle global de formation du gisement de Noril'sk est ainsi proposé (Naldrett 1992) : un magma d'origine mantellique a été contaminé par les évaporites jusqu'à sur-saturation des sulfures. Un liquide sulfuré immiscible a été formé. Le conduit magmatique a fonctionné en système ouvert et les éléments chalcophiles (Cu, Ni, platinoïdes) ont migré depuis le liquide silicaté (dans lequel ils ont été appauvris) vers le liquide sulfuré (dans lequel ils ont été enrichis). Lors de changement de vitesse ou de l'arrêt de l'écoulement du magma, le liquide sulfuré a été accumulé.

La composition isotopique du néodyme et du strontium apporte des précisions sur la formation de ce gisement (Arndt et al. 2003). La Figure 23 montre un alignement des échantillons selon une hyperbole de mélange (points (1), (2) et (3)) entre deux pôles : le magma primitif et un composant de nature crustale (granitoïde). Cet alignement témoigne d'une contamination réalisée en profondeur, probablement dans une chambre magmatique située en milieu de croûte. Cette contamination peut avoir excédé 20 % de croûte assimilée. Deux autres alignements se greffent sur cette hyperbole de mélange. L'alignement (3) – (6) est interprété comme le résultat de l'assimilation de sédiments détritiques dans les sills de faible profondeur. L'alignement (2) – (5) témoigne d'un enrichissement en strontium radiogénique (^{87}Sr) sans modifier la composition isotopique en néodyme. Arndt et al. (2003) proposent que cet enrichissement soit lié à l'incorporation de l'anhydrite contenue dans les évaporites. Il concerne également des processus de contamination de très faible profondeur.

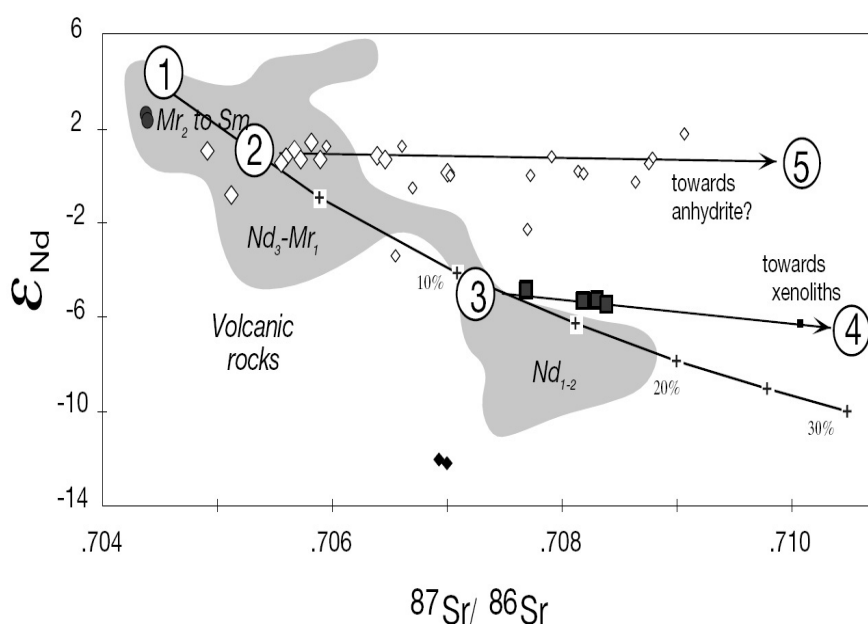


Figure 23 ϵ_{Nd} en fonction du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Les compositions avec des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés sont interprétées en terme d'assimilation de différents contaminants. La courbe de mélange entre un magma d'origine mantellique et la croûte continentale précise le pourcentage de croûte assimilée (d'après Arndt et al. 2003).

Un modèle de formation du minerai plus complexe doit être proposé. Il doit également expliquer la composition isotopique du soufre dans les basaltes. En effet, les basaltes n'ont pas un $\delta^{34}S$ élevé, qui témoignerait de la contamination du magma. Le magma basaltique ne semble pas avoir transité par les intrusions minéralisées contaminées par le soufre d'origine sédimentaire. Après des études sur la solubilité des sulfures dans les magmas basiques (Li and Ripley 2005), Li et al. (2007) ont proposé un nouveau modèle de formation pour les gisements de Noril'sk et Talnakh.

A partir de nouvelles données sur les isotopes du soufre et de bilans de masse, Li et al. (2007) suggèrent que l'enrichissement en PGE des intrusions minéralisées au dépend des basaltes a eu lieu en deux étapes (Figure 24). Lors d'une première étape, un liquide sulfuré immiscible a été produit en profondeur suite à l'assimilation de granitoïdes. Le magma silicaté s'est appauvri en sulfures et en platinoïdes qui ont migré dans le liquide sulfuré immiscible. Il a été émis en surface sous la forme de coulées de basalte pauvre en PGE et avec une composition isotopique en soufre proche des compositions mantelliques. Lors d'une seconde étape, un second magma a été injecté et a résorbé le liquide sulfuré. Fortement enrichi en soufre et en platinoïdes, ce magma a traversé les évaporites. Des xénolithes d'anhydrite trouvées dans les intrusions (Li et al. 2007) témoignent de l'interaction de ce magma avec les évaporites. Cette interaction a permis l'assimilation de sulfate (d'origine sédimentaire), la sur-saturation du magma en soufre, et la formation d'un liquide immiscible riche en platinoïdes.

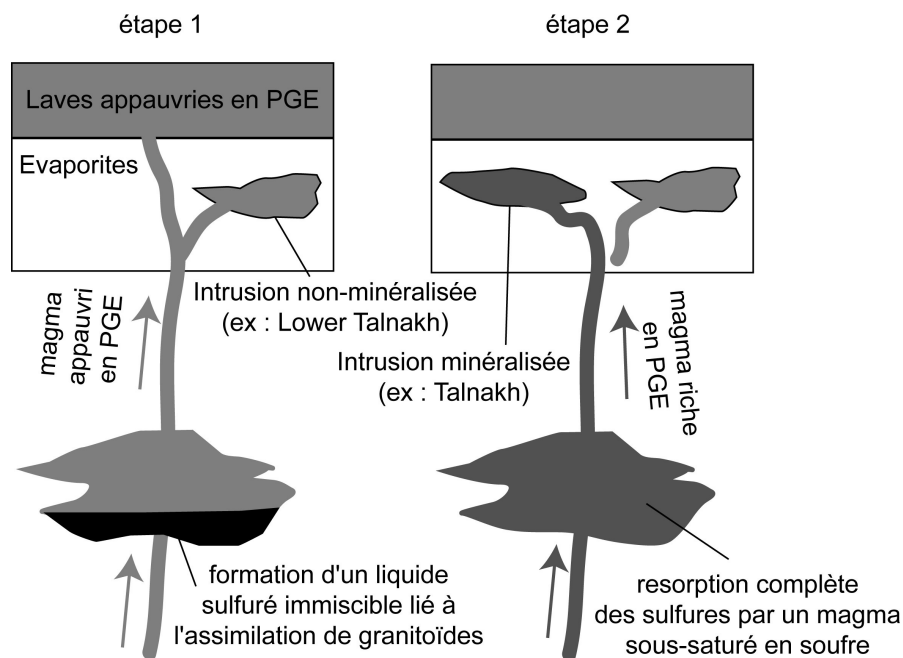


Figure 24 Modèle de formation du gisement de Ni-Cu-PGE de Noril'sk (d'après Li et al. 2007)

Pour conclure, il y a d'après Naldrett (1989; 2004), quatre phases critiques impliquées dans la mise en place de gisements magmatiques de fer, nickel, cuivre et éléments du groupe du platine.

(a) Un magma basique ou ultrabasique riche en métaux est formé par fusion partielle de roches mantelliques et migre vers la croûte. Il peut ensuite rester en profondeur comme corps intrusif ou atteindre la surface.

(b) Le magma peut interagir avec l'encaissant, se refroidir et être contaminé. S'il incorpore suffisamment du soufre ou si la solubilité du soufre diminue grâce à un changement de composition du magma, le seuil de solubilité des sulfures peut être atteint et un liquide sulfuré immiscible est formé.

(c) Ce liquide sulfuré interagit avec de plus grands volumes de magmas, concentrant les éléments les plus chalcophiles dans les liquides silicatés. Il s'enrichit en métaux.

(d) Le liquide sulfuré s'accumule dans un réservoir. Si la quantité accumulée est suffisante et la teneur en métaux intéressante, le gisement est économiquement exploitable.

Les intrusion minéralisées de Noril'sk sont donc d'excellents exemples de gisements de sulfures magmatiques formés grâce à l'assimilation de sédiments de nature évaporitique. La saturation des sulfures est entraînée par assimilation de granitoïdes puis par l'assimilation de sulfates. Il existe cependant d'autres types de gisements de sulfures magmatiques mis en place en l'absence d'évaporites. C'est le cas de l'intrusion de Jinchuan qui est aujourd'hui encore l'objet de nombreuses études.

Mécanisme de Lehmann et al. (2007) : formation des sulfures de Jinchuan par assimilation de carbonates

L'intrusion de Jinchuan est située au Nord de la Chine dans la Province du Gansu. Il s'agit d'une intrusion ultrabasique fortement pentée qui contient un immense gisement de sulfures de nickel et cuivre (Figure 16). Il est au contact des roches métamorphiques du faciès granulitique. Lehmann et al. (2007) ont mené une étude structurale, pétrologique et géochimique de l'intrusion. Ils proposent que l'intrusion présente au sud une disconformité verticale qui fut horizontale lors de la mise en place de l'intrusion. L'intrusion de Jinchuan serait alors un sill. La bordure inférieure au nord de l'intrusion présente un contact magmatique avec des marbres encaissants. Des arguments pétrologiques et géochimiques montrent une assimilation de carbonates (Figure 25).

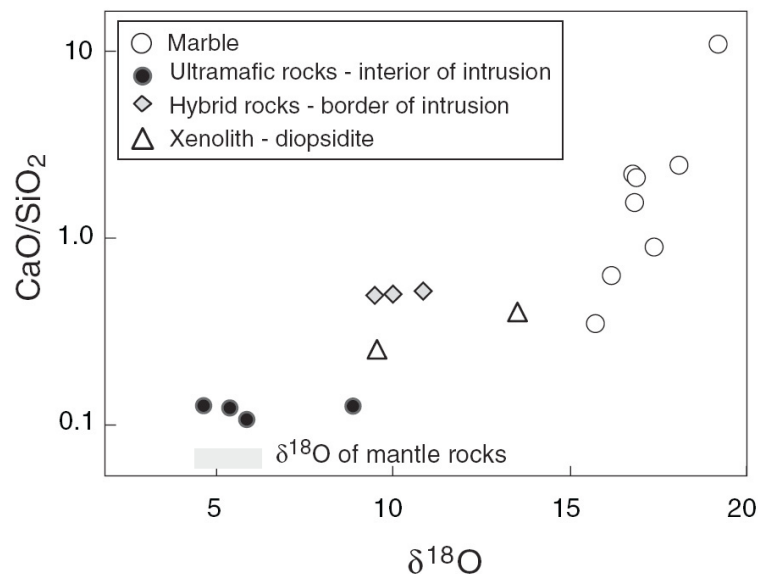


Figure 25 Rapport CaO/SiO_2 en fonction des compositions des isotopes de l'oxygène sur roche totale pour des échantillons de Jinchuan. Des roches hydrides montrent l'assimilation de marbre. (Lehmann et al. 2007)

Un nouveau modèle est alors proposé pour la formation de Jinchuan : un magma mantellique saturé en sulfures fractionne de l'olivine dans une chambre magmatique située dans la croûte inférieure et assimile de l'encaissant granitique. Le mélange de cristaux est ensuite injecté dans une séquence sédimentaire sous forme de sill. Il interagit avec les marbres de l'encaissant basal. Le CO_2 libéré par la décarbonatation des marbres percole dans l'intrusion en provoquant l'augmentation de la fugacité d'oxygène et la ségrégation des sulfures magmatiques (Figure 26).

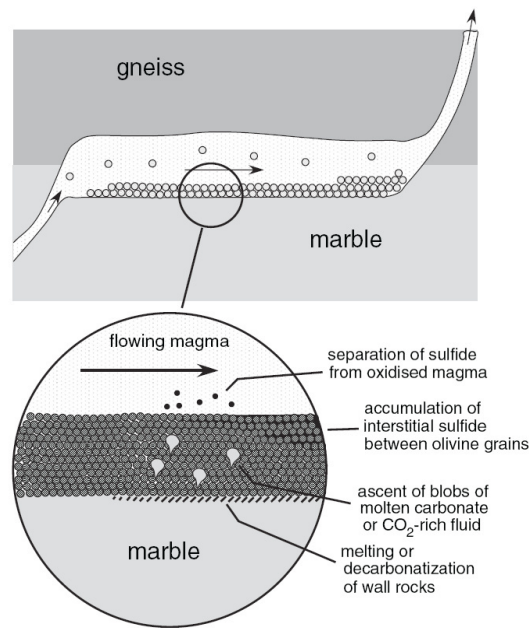


Figure 26 Modèle de formation du gisement de Jinchuan (Lehmann et al. 2007)

II.4. Le rôle du métamorphisme de contact dans la formation des gisements de type skarn

Les gisements de skarns sont essentiellement localisés au contact de roches magmatiques acides ($\text{SiO}_2 > 65\%$) avec leur encaissant. On les rencontre principalement au contact d'encaissant sédimentaire de nature dolomitique, calcaire, ou détritique à ciment calcaire. Les gisements de skarns autour des intrusions granitiques peuvent contenir des concentrations importantes en W, Cu, Fe, Zn, Pb, Sn et Mo. Ils peuvent également être la source de minéralisations d'amiante, de wollastonite, magnésite, talc et graphite d'intérêt économique.

La composition chimique de l'encaissant évolue pendant le métamorphisme de contact : SiO_2 , H_2O , Fe et d'autres métaux migrent depuis l'intrusion vers l'encaissant (Péligonnier 2002). Ce changement de composition chimique, associé à la hausse de la température, permet le développement des assemblages minéralogiques du skarn par métamorphisme de contact et metasomatisme. Selon la lithologie de l'encaissant, différents calcsilicates sont produits. En général, les gisements formés contiennent des sulfures ou des oxydes. Les principaux minéraux rencontrés sont :

- magnétite et pyrrhotite pour les gisements de fer
- chalcopyrite pour les gisements de cuivre
- molybdenite pour les gisements de molybdène
- scheelite pour les gisements de tungstène
- cassiterite pour les gisements d'étain
- sphalerite, galena pour les gisements de zinc-plomb

Les gisements contiennent en général plusieurs de ces minéraux. On les classe selon leur métal dominant et donc selon le sulfure ou l'oxyde le plus abondant. La gangue est généralement constituée de quartz, calcite, fluorite, ou d'autres minéraux typiques des calc-silicates.

On observe également une zonation minéralogique dans les gisements liés au métamorphisme de contact. Depuis l'intrusion vers l'encaissant, on passe d'assemblages de calc-silicates anhydres à hydratés et de minéralisation plutôt constituée d'oxydes à des minéralisations plutôt constituées de sulfures. Le minerai est plutôt massif au contact et de plus en plus disséminé lorsqu'on s'en éloigne, jusqu'à n'obtenir que de fines veines minéralisées.

On explique généralement la formation des gisements associés aux skarns par quatre étapes (Péligon 2002) :

(1) Mise en place du pluton dans un encaissant qui contient des carbonates

(2) Métamorphisme de contact isochimique (température entre 500 et 700°C)

(3) Plusieurs épisodes de métasomatisme (température entre 400 et 650°C). La cristallisation du magma est alors accompagnée du métamorphisme prograde de l'encaissant et de la circulation de fluides hydrothermaux responsables des minéralisations.

(4) Fin de refroidissement du système (température inférieure à 450°C), avec circulation de fluides hydrothermaux mélangés avec des eaux météoriques dans les skarns.

Bien que les gisements de skarns soient nombreux, variés, complexes et passionnants, il ne s'agit pas du sujet principal de cette thèse. Une riche bibliographie existe sur la formation des skarns et sur les gisements associés, avec des études pétrologiques, géochimiques et tectoniques bien plus précises et détaillées (voir références dans Einaudi et Burt (1982) ou Meinert (1992)).

Conclusion

La mise en place de magma basique dans un encaissant sédimentaire a de multiples conséquences physico-chimiques. Le magma et l'encaissant sont tous les deux modifiés.

L'assimilation de grandes quantités de sédiments par les magmas basiques peut multiplier la teneur en éléments volatils des magmas et accentuer leur dégazage.

Les modifications de la composition chimique des magmas lors de l'assimilation d'encaissant peuvent être responsables d'un processus de concentration et de formation de minéral.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous allons nous intéresser à la formation du gisement magmatique de magnétite titanifère de Panzhihua (Chine), conséquence de la mise en place d'un magma basique dans des sédiments carbonatés.

Chapitre 2

Formation du gisement de magnétite titanifère de Panzhihua

Cette partie est en anglais. Elle a fait l'objet d'un article (in press) dans la revue Mineralium Deposita.

Ganino C, Arndt NT, Zhou M-F, Gaillard F, Chauvel C (2008) Interaction of magma with sedimentary wall rock and magnetite ore genesis in the Panzhihua mafic intrusion, SW China. Mineralium deposita DOI: 10.1007/s00126-008-0191-5.

*Un gisement minéral est un endroit où l'on peut
extraire économiquement un métal déterminé [...],
c'est un lieu de concentration anormale de la substance considérée [...].
La science des gisements minéraux ou métallogénie a donc pour
but de chercher l'explication de ces concentrations anormales.
Louis de Launay (1934)*

Abstract

In SW China, several large magmatic Fe-Ti-V oxide ore deposits are hosted by gabbroic intrusions associated with the Emeishan flood basalts. The Panzhihua gabbroic intrusion, a little deformed sill that contains a large titanomagnetite deposit at its base, concordantly intrudes late-Proterozoic dolostones. Mineralogical and chemical studies of the contact aureole in the footwall dolostones demonstrates that the metamorphism was largely isochemical, but for the release of large quantities of CO₂ as the rocks were converted to marble and skarns during intrusion of the gabbroic magma. Petrological modelling of the crystallization of the intrusion, using H₂O-poor Emeishan basalt as parent magma, shows that under normal conditions Fe-Ti-oxides crystallize at a late stage, after the crystallization of abundant olivine, clinopyroxene and plagioclase. In order for titanomagnetite to separate efficiently to form the ore deposit, this mineral must have crystallized earlier and close to the liquidus. We propose that CO₂-rich fluids released during decarbonatization of sedimentary floor rocks passed up through the magma. Redox equilibria calculations show that when magma with the composition of Emeishan basalt is fluxed by a CO₂-rich gas phase, its equilibrium oxygen fugacity (fO₂) increases from FMQ to FMQ+1.5. From experimental constraints on magnetite saturation in basaltic magma under controlled fO₂, such an oxidizing event would allow magnetite to crystallize near to the liquidus, leading to the formation of the deposit.

Keywords : magma, sediment, magnetite ore, oxygen fugacity, skarn

Sommaire

INTRODUCTION	58
I. GEOLOGIC BACKGROUND	58
I.1. REGIONAL GEOLOGY	58
I.2. EMEISHAN LARGE IGNEOUS PROVINCE	60
I.3. GABBROIC INTRUSIONS OF THE PANXI REGION	61
I.4. PETROLOGY OF THE PANZHIHUA GABBROIC LAYERED INTRUSION	62
II. SAMPLING AND ANALYTICAL PROCEDURES	63
II.1. SAMPLING	63
II.2. ELECTRON MICROPROBE AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPE ANALYSES	64
II.3. MAJOR- AND TRACE-ELEMENT ANALYSES	65
III. PETROLOGY OF THE WALL ROCKS	68
III.1. NEOPROTEROZOIC SEDIMENTARY ROCKS	68
III.2. MARBLE AND SKARN OF THE CONTACT AUREOLE	68
IV. WHOLE-ROCK GEOCHEMISTRY	69
IV.1. SEDIMENTARY ROCKS	69
IV.2. MARBLE AND SKARN FROM THE CONTACT AUREOLE	70
IV.3. TRACE ELEMENTS	72
V. DISCUSSION	73
V.1. PETROLOGICAL INTERPRETATION OF THE PANZHIHUA INTRUSION	73
V.2. DEGASSING OF THE CONTACT AUREOLE AND OXYGEN FUGACITY IN THE PANZHIHUA MAGMA	77
V.3. INTERACTION OF CO ₂ -RICH FLUIDS WITH THE MAGMA	79
CONCLUSIONS	81
ACKNOWLEDGEMENTS	81
REFERENCES	82

Introduction

The Emeishan large igneous province covered more than a million km² in southwest China when it was emplaced about 258 m.y. ago (Zhou et al. 2002a). Its age coincides with Guadalupian mass extinction and several authors (Courtillet et al. 1999; Wignall 2001) have suggested that the flood volcanism at least contributed to this event. Several large magmatic FeTi-V oxide ore deposits occur as discordant lenses in the lower part of gabbroic layered intrusions that are associated with the Emeishan flood basalts (Zhou et al. 2005). The Panzhihua gabbroic intrusion is a sill-like body that dips 50-60° NW and extends about 19km along strike. Layers and discordant pods and veins of Ti- and V-rich magnetite in the lower part of the intrusion have been exploited in open pit and underground mines since the 1960s, providing excellent exposure of the geological units. The gabbroic body intruded late Proterozoic dolostones, marlstones and sandstones, transforming them into brucite, forsterite- or diopside-bearing marbles in a more than 300 m-thick contact aureole at the base of the intrusion. Rare xenoliths of the same rocks are dispersed through the lower part of the intrusion. In this paper we report the results of a petrologic and geochemical study that focused on the marbles in the contact aureole. New chemical data and numerical modeling of the magma crystallization have allowed us to gain a better understanding of how the interaction between magma and sedimentary rocks influenced the magmatic evolution of the gabbroic intrusion and associated syenites. In addition, our estimates of the amount of CO₂ and other gases released from the aureole provide the basis of a new model for the formation of the Fe-Ti ores and some measure of the possible environmental impact of the Emeishan magmatic event.

I. Geologic background

I.1. Regional Geology

Southwestern China comprises part of the Yangtze Block to the east and part of the Tibetan Plateau to the west (Figure 1). In the western part of the Yangtze Block, where the Emeishan basalts erupted, Mesoproterozoic granitic gneisses and metasedimentary rocks are intruded by Neoproterozoic (~800 Ma) arc-related granites (Zhou et al. 2002b) and overlain by a series of Neoproterozoic (~600 Ma) to Permian marine and terrestrial strata. During the Cenozoic, the western part of the Yangtze block was subjected to strike-slip faulting and thrusting while the eastern part was dominated by block-faulting and shallow level shearing (Burchfiel et al. 1995).

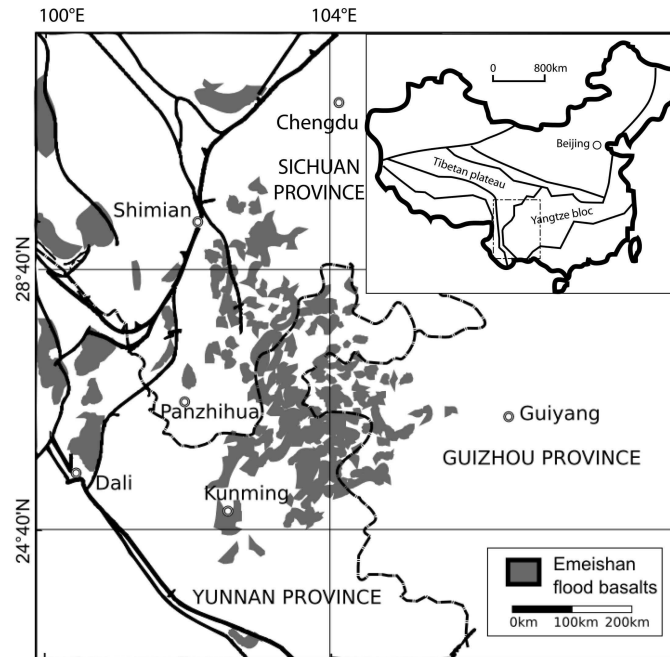


Figure 1 Simplified regional geological map modified from Zhou et al. (2005), showing the distribution of the Emeishan flood basalts in SW China. The sketch map of China at the top right shows the location of the study area.

The Neoproterozoic Era (1000-542 Ma) in southwest China is divided into three systems, the Qingbaikou (1000-800 Ma), Nanhua (800-680 Ma) and Sinian systems (680-542 Ma). The Nanhua system (Figure 2a) is subdivided into the Nantuo formation (coarse sandstone and glacial deposits), Datangpo (siltstone, mudstone and limestone), Gucheng (tillite), and Liantuo formations (sandstone with volcanic clasts), although in places the latter formations are sometimes absent. The Sinian system is divided into the overlying Dengying formation, which is usually 500 meters thick and composed of an upper unit of grey and white thick, layered dolostones, a middle unit of greyish, moderately thick layered cherty dolostone, and a lower unit of light-colored dolostone, and the underlying Doushantuo formation, which is locally up to 800 meters thick and is mainly composed of conglomerate, sandstone and shale with thin dolostone layers (Liu 1991).

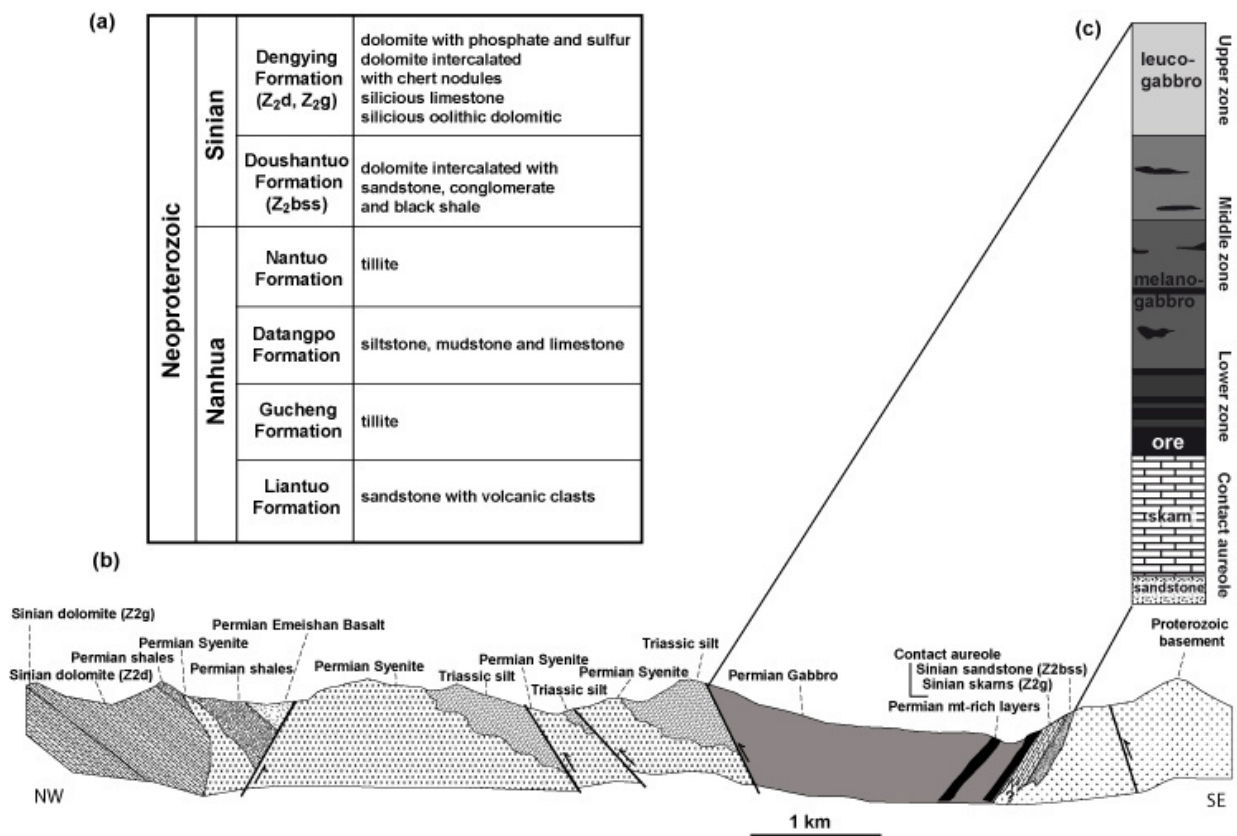


Figure 2 (a) List of Proterozoic formations and their lithologies. add period (b) NW-SE cross-section modified from the geological map (1/50000). The position of the section is shown in Fig. 3. Quaternary formations are not shown. (c) Idealized stratigraphic section of the Panzhihua intrusion and the underlying sedimentary rocks (modified from Zhou et al. 2005).

1.2. Emeishan Large Igneous Province

The Emeishan Large Igneous Province consists of flood basalts and related intrusions of Late Permian age considered by Chung and Jahn (1995) to be linked to the initiation of a mantle plume event (Figure 1). Major deformation and uplift related to Himalayan tectonics has disrupted the plateau, a large portion of which has been lost through erosion. The Emeishan basalts are found mainly in southwestern China, but also far to the south in Vietnam (Tien 2000), having been displaced by the Red River fault zone. Based on the study of petroleum drill cores in the Sichuan basin and on the recognition of feeder dykes in the Yuanmou–Xichang region, Zhou et al. (2002a) estimated that the flood basalts initially covered an area of more than 5 million km². The thickness of the basalt package ranges from a few hundred meters up to 5 km and the original volume could have been more than 1 Mkm³ (Xu et al. 2001; Chung et al. 1998; Song et al. 2001; Song et al. 2004).

The Emeishan basalts overlie the Early Permian Maokou Formation and are in turn overlain by the Late Permian Xuanwei and Wujiaping formations. These stratigraphic relationships suggest that the Emeishan traps erupted near the end of the Guadalupian, a result confirmed by radiometric age dating (Zhou et al. 2002a).

The volcanic rocks of the Emeishan consist mainly of basalts with minor picrites. The basalts display a range of SiO₂ (43.6 wt% to 52.1 wt%), Al₂O₃ (5.0 to 12.6 wt%) and total alkali (K₂O+Na₂O; 0.7 wt% to 6.5 wt%) contents (Song et al. 2001). MgO contents range from high in the picrites (25 wt%) down to values of 7-8 wt% in the basalts, indicating that these

magmas evolved through fractional crystallization after separation from their mantle source. A lack of Nb-Ta anomalies and an absence of correlation between trace element ratios such as Nb/La and Sr or Nd isotopic compositions suggest that crustal contamination was minimal. Initial isotopic ratios ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.51229\text{--}0.51276$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70480\text{--}0.70647$) imply that the basalts were derived from a homogeneous source with composition near that of primitive mantle (Song et al. 2001).

1.3. Gabbroic intrusions of the Panxi region

In the Panxi region, uplift and erosion along north-south trending faults has exposed mafic dykes and large layered mafic-ultramafic intrusions. Zhou et al (2008) obtained U-Pb zircon ages of 259 to 263 Ma for these intrusions and used the coincidence with the ages of Emeishan volcanism to conclude that the intrusive and volcanic rocks formed parts of the same magmatic province. Some of the larger intrusions, such as Panzhihua which is ~19 km long and ~2 km thick, are near-concordant and distinctly layered, and several contain large oxide deposits. Three such intrusions and their ore deposits have been described by Lu et al. (1988) and Ma et al. (2003). The Panzhihua deposit contains 1333Mt of ore grading 43 wt% FeO, 12 wt% TiO_2 and 0.3 wt% V_2O_5 (Ma et al. 2003), and is currently being mined. The other deposits are larger — Baima contains 1497 Mt and Hongge contains 4272 Mt (Ma et al. 2003) — but they are not yet exploited.

All three intrusions are approximately concordant and intrude at the contact between dolostones of the Doushantuo Formation (Figure 3) and overlying Emeishan basalts and dacites or Mesozoic sedimentary formations. Large syenitic complexes were spatially emplaced higher in the stratigraphy than the gabbroic intrusions. The syenitic intrusions are ~10 km long, ~2 km wide and ~2 km thick and consist of homogeneous, fine-grained rock containing microcline, pyroxene, hornblende, quartz, biotite and minor apatite. At Panzhihua, the upper contact between syenite or Triassic silts and the mafic intrusion is faulted (Figure 2b). Shellnutt and Zhou (2007) provide a detailed description of the geological and petrological characteristics of a similar association of a gabbroic body and a syenite at Baima, 80 km to the NNW.

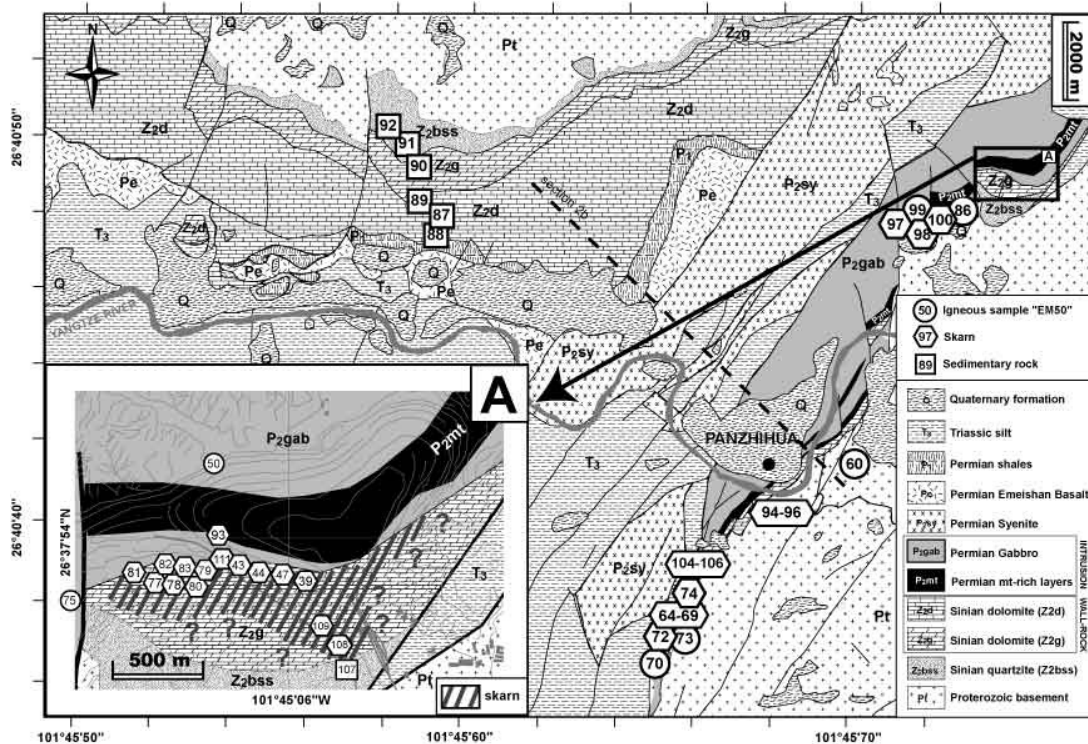


Figure 3 Geological map of the Panzhihua intrusion, modified from Tang (1984) and Zhou et al. (2005).

1.4. Petrology of the Panzhihua gabbroic layered intrusion

The Panzhihua mafic layered intrusion dips 50-60° NW and extends about 19 km along strike in a NE-SW direction (Figure 3). Despite the regional tectonic activity, the intrusion is largely undeformed. As seen in Figure 2c, it is differentiated from a lower series of layered melanogabbros, through a middle series of normal gabbros, to an upper series of leucogabbro (Zhou et al. 2005).

The gabbros are generally medium- to coarse-grained and contain plagioclase, clinopyroxene, magnetite, olivine and amphibole, as described in detail in Lu et al. (1988) and Zhou et al. (2005). The proportions and types of oxide minerals vary through the intrusion. Four zones are described by Zhou et al. (2005) (Figure 2c). The marginal zone at the base of the intrusion consists of a 40 m thick heterogeneous unit with fine-grained hornblende-bearing gabbro and olivine gabbro and contains numerous marble xenoliths derived from the wall-rock (Zhou et al. 2005). The lower zone (0 – 110 m) is a well-layered melanogabbro containing major oxide layers up to 60 m thick. Massive ores typically contain >80 % titanomagnetite. The middle zone is up to 800 m thick and consists of layered gabbro with minor oxide ore bodies. The upper zone, with a thickness of 500–1500 m, consists mainly of weakly mineralized leucogabbro. The uppermost zone of the intrusion is not as well layered as the middle and lower zones and contains notably less oxide. The magmatic layers in the middle and lower zones vary in frequency and dimension from centimetre- to decimetre-scale (Zhou et al. 2005). Modal layering, defined by changes in the proportions of dark and light minerals, is superimposed on textural layering defined by differences in the size and the orientations of the dominant cumulus minerals, mainly pyroxene and plagioclase. Many layers are graded, with larger grains at the base of the each layer (Zhou et al.

2005). Grain size variation is visible at the intrusion scale as well in that coarser minerals dominate in the lower zone of the intrusion. Several rocks contain igneous lamination due mainly to the alignment of tabular plagioclase grains. The middle zone is rich in apatite (up to 5%), whereas the lower zone is characterized by abundant Fe-Ti oxides. Several anorthositic dykes cut the middle and upper zones and syenitic and leucogabbro dykes, roughly 1-2 m wide and several metres long, cut the lower zone. Olivine is a rare mineral even in the lower zones of the intrusion.

On the basis of their mineralogical observations, Zhou et al. (2005) proposed that the crystallization began with minor olivine, followed by clinopyroxene and plagioclase and finally amphibole, titanomagnetite and sulphide. Pang et al. (2008a) recently identified Fe-Ti oxide as inclusions in olivine and clinopyroxene, an observation that led them to conclude that magnetite had in fact crystallized at an early stage of the solidification of Panzhihua intrusion.

Both layered and lens-shaped ore bodies are found within the Panzhihua intrusion. Small lenticular bodies, up to 160 m long and 30 m wide (Zhou et al. 2005), are found mostly in the middle unit. Larger bodies of layered ore are restricted to the basal part of the lower unit. The major ore zone is continuous for about 15 km along strike. The quality of the ore is heterogeneous, in some places consisting of disseminated magnetite and in others forming massive ore containing more than 50% magnetite. The mineralogy of the rocks of the Panzhihua intrusion and the magmatic ores have been described by Lu et al. (1988) and Zhou et al. (2005).

II. Sampling and analytical procedures

II.1. Sampling

A total of 133 samples of sedimentary rocks, skarns and magmatic rocks were collected during field trips in June and December 2005. The sampling focused on the contact aureole at the lower margin of the intrusion because the hanging wall is in fault contact with a syenite). We collected a total of 32 samples of marbles and skarns, 15 at the northern end of the intrusion, where the open pit provides excellent outcrop, and an additional 4 samples (the sample EM39 shown in Figure 4e, and the samples EM107, EM108 and EM109) along a 450 m long traverse extending into the meta-sandstone at the margin of the aureole, as shown on Figure 3. A further 13 samples were collected in the centre and at the southern end of the intrusion, including 6 in a quarry located about 7 km SSW of Panzhihua. Samples collected in the northern and southern parts of the aureole are very similar in mineralogy and texture.

We also collected 14 samples of unmetamorphosed Sinian sedimentary rocks at locations far from the intrusion. Samples EM34 and EM36 were sampled next to the Ertan dam ~22 km to the north of Panzhihua, and 6 samples, EM87 to EM92, were sampled in a roadcut 12 km NW of Panzhihua (Figure 3).

Polished thin sections were used for petrographical description of the rocks and for the microprobe analyses. Representative samples were crushed in a steel jaw crusher and powdered (<80 µm) in an agate mill for chemical analyses.

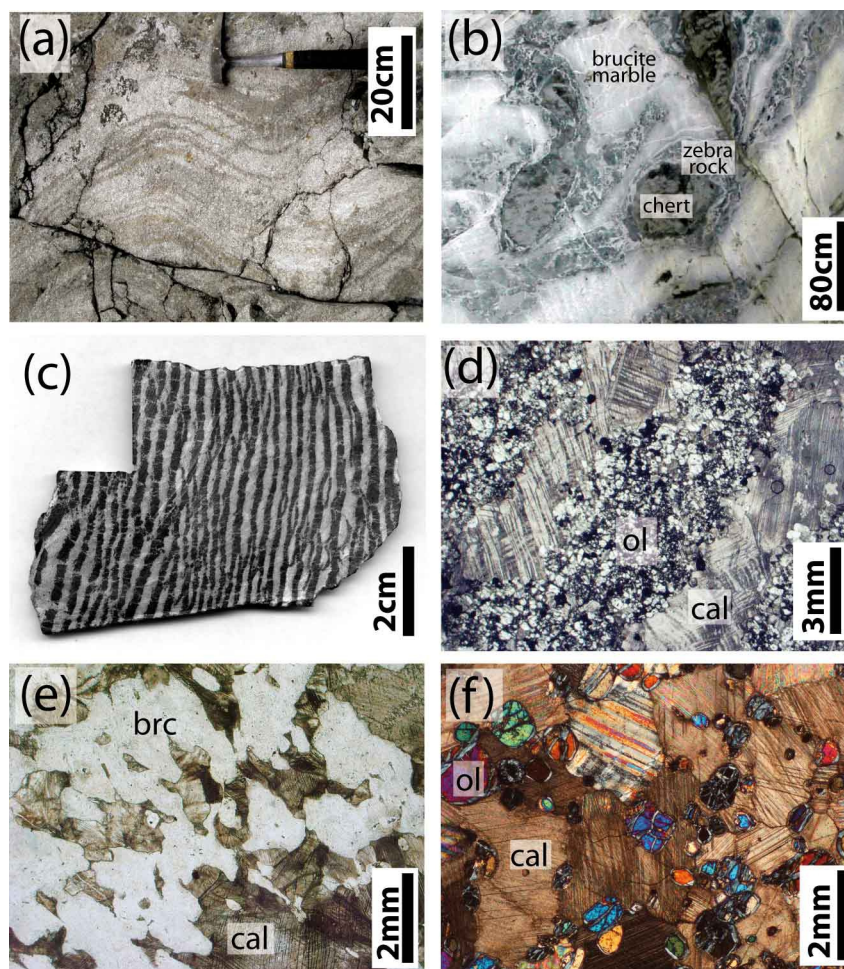


Figure 4 Representative samples of rocks from the Panzhihua contact aureole : (a) Brucite marble with banding showing small-scale folding (~1m) (b) Metamorphosed dolostone from the contact aureole in the Panzhihua open pit. “Zebra-rocks”, concentric alternating light- and dark-coloured bands have developed around rounded blocks of altered detrital sedimentary rock. The white bands are composed of dolomite and calcite and the dark bands are composed mainly of serpentinized olivine. (c) Hand sample, and (d) photomicrograph of “zebra rock”. The latter, taken under plane-polarized light shows partially altered olivine and oxide alternating with calcite. (e) Photomicrograph (plane-polarized light) of brucite marble. (f) Photomicrograph of olivine marble (crossed polars). ol = olivine ; cal = calcite ; brc =brucite

II.2. Electron microprobe and scanning electron microscope analyses

Mineral analyses were performed using a LEICA Stereoscan 440 scanning electronic microscope at the University of Chambéry (France). Electron microprobe analyses reported in Table 1 were obtained using a CAMECA SX50 electron microprobe at the University of Lausanne (Switzerland), with natural minerals as standards. The beam diameter was ~2 μm ; the acceleration voltage 15 kV, the beam current 15 nA and counting time 30 s.

Table 1 Oxide compositions of the minerals of a skarn and a gabbro sample

	Skarn			Gabbro					
Rock name	EM64	EM64	EM64	EM51	EM51	EM51	EM51	EM51	EM51
Mineral	Olivine	Spinel	Ilmenite	Clinopyroxene	Plagioclase	Magnetite	Ilmenite	Amphibole	Spinel
SiO ₂	41.5	0.0	0.0	50.4	52.6	0.0	0.0	40.3	0.0
TiO ₂	0.0	0.4	57.9	1.4		18.7	17.5	6.0	0.2
Al ₂ O ₃	0.0	65.1	0.0	4.0	29.8	6.6	2.5	13.6	64.1
FeO _(tot)	7.0	12.4	27.4	7.6	0.2	65.9	71.5	8.8	18.6
MnO	0.1	0.1	0.4	0.2		0.5	0.4	0.1	0.1
MgO	51.3	21.2	13.9	14.2		4.9	0.1	13.2	16.5
CaO	0.0	0.1	0.0	20.7	12.6	0.0	0.1	12.1	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.7	4.4	0.2	0.1	3.3	0.0
K ₂ O					0.1				
Cr ₂ O ₃	0.0	0.8	0.1	0.0		0.2	0.1	0.0	0.1
Total	99.9	100.1	99.9	99.3	99.7	97.0	92.4	97.3	99.6

II.3. Major- and trace-element analyses

Major element oxide concentrations were measured by the CRPG Nancy, France, using a Jobin-Yvon JY 70 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer. The analytical method is similar to the one described by Govindaraju and Mevelle (1987). Details about analytical procedures and uncertainties are available at <http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html>.

Trace element concentrations for our samples (a gabbro from the intrusion, 7 sedimentary rocks and 7 metasedimentary rocks from the contact aureole) were measured by PQ2+ inductively coupled plasma mass spectrometer in the University of Grenoble, France. Due to the presence of refractory minerals, powders were dissolved in a HF-HNO₃ (4:1) mixture in steel-jacketed Teflon PARR bombs for 7 days at 150°C. The analytical procedure for the ICP-MS measurements was described by Barrat et al. (1996) with modifications of Marini et al. (2005). The results are reported in Table 2 and plotted in Figure 5. The standard BR was used for calibration of the machine and reported concentrations are calculated relative to the BR composition given in Table 3. Values for other standards are reported in Table 3 and a duplicate analysis for EM64 is reported in Table 2.

Table 2 Major and trace element compositions of sedimentary rocks, rocks from the contact aureole and a typical gabbro from Panzhihua.

Sample n°:	EM34	EM36	EM88	EM89	EM90	EM91	EM92	EM74	EM65	EM39	EM39dup	EM39trip	EM84	EM41	EM108	EM47a	EM64	EM64dup	EM42	EM44	EM43	EM47b	EM83	EM107	EM50
dolomite	dolomite	shaley dolomite	dolomite	dolomite	marlstone shales	cherty dolomite	sandstone	brucite marble	brucite marble	"enriched" brucite marble	"enriched" brucite marble duplicate	"enriched" brucite marble triplicate	gabbro marble	siliceous brucite marble	siliceous brucite marble	olivine and epidote skarn	zebra rock	zebra rock duplicate	gabbro marble	green diopside marble	gabbro and phlogopite skarn	gabbro and phlogopite skarn	skarn vein	metasandstone	gabbro lower zone
SiO ₂	0.01	0.01	<D.L.	<D.L.	44.29	11.37	88.01	0.10	0.29	0.83			4.96	6.45	15.62	18.15	19.53		28.36	38.53	42.83	39.54	43.30	92.82	32.88
TiO ₂	0.01	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.57	<D.L.	0.08	<D.L.	0.01	0.01			0.06	0.20	0.01	0.22	0.79		0.41	0.35	0.58	0.67	0.55	0.10	9.42
Al ₂ O ₃	0.02	0.02	<D.L.	<D.L.	12.63	0.04	5.67	0.02	0.20	0.10			0.87	1.21	0.17	5.29	3.95		9.22	6.95	12.34	9.70	12.70	3.50	12.07
Fe ₂ O ₃	0.16	0.08	0.12	0.05	6.30	0.08	0.45	0.05	0.10	0.59			0.72	1.15	0.05	2.17	5.47		3.66	2.25	6.35	6.42	6.85	0.44	27.42
MnO	0.01	0.01	0.01	0.00	0.07	0.03	0.00	0.01	0.00	0.02			0.02	0.03	0.01	0.05	0.07		0.05	0.06	0.07	0.14	0.14	0.00	0.23
MgO	21.52	21.64	21.67	21.41	2.50	26.47	0.16	23.94	24.31	23.35			21.69	22.51	10.06	1.50	26.86		2.86	10.81	6.82	2.78	6.30	0.12	5.89
CaO	30.38	30.30	30.57	31.11	14.01	18.30	0.18	36.09	34.68	35.18			31.99	31.71	40.79	47.68	18.85		32.69	30.69	20.18	32.41	27.59	0.22	9.97
Na ₂ O	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	1.30	<D.L.	1.07	<D.L.	<D.L.	<D.L.			<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.		0.54	0.15	0.29	0.12	0.76	<D.L.	1.72
K ₂ O	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	4.52	<D.L.	2.55	<D.L.	<D.L.	<D.L.			<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.		3.19	<D.L.	4.64	1.43	<D.L.	1.99	0.06
P ₂ O ₅	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.17	<D.L.	0.08	<D.L.	<D.L.	<D.L.			<D.L.	<D.L.	<D.L.	0.04	0.05		0.16	<D.L.	0.12	0.28	0.11	0.15	0.34
LOI	46.1	46.0	46.5	46.2	13.6	42.6	0.9	38.4	39.0	39.0			38.4	35.3	32.3	24.3	24.1		18.3	9.5	2.20	6.0	1.1	0.8	-0.4
Cs	0.0068	0.0034	0.0101	0.0057	5.98	0.760	1.10	0.0052	0.0532	0.0083			0.0089	0.0088	0.0052	0.335	0.0128		2.55	0.119	2.20	0.0685	0.0516	1.34	10.1
Rb	<D.L.	<D.L.	<D.L.	<D.L.	115	1.33	60.2	0.0757	0.794	<D.L.			0.140	0.108	0.0910	1.94	0.810		0.378	58.9	1.38	80.3	33.3	1.37	44.1
Sr	34.7	28.3	42.3	45.2	138	82.2	41.6	57.0	71.4	173			167	153	107	257	194		589	99.0	206	130	120	37.1	2.71
Ba	1.82	1.06	3.19	3.41	550	57.8	383	13.7	13.2	22.9			21.90	16.9	28.8	40.5	88.8		156	3.32	220	107	7.26	410	1.07
Nb	0.0498	0.0241	0.0407	0.0186	13.4	0.0912	2.17	<D.L.	0.0211	0.0286			<D.L.	0.224	0.657	0.164	3.57		11.2	4.89	11.0	8.57	1.27	1.98	3.37
Ta	0.0039	0.0016	0.0030	<D.L.	0.978	0.0023	0.144	0.0012	0.0072	0.0035			<D.L.	0.0429	0.133	0.0219	0.322		0.677	0.571	0.964	0.823	0.134	0.154	2.26
Zr	1.49	1.80	0.909	0.396	139	0.532	54.6	0.136	2.03	0.820			0.552	0.591	14.6	34.5	48.8		101	73.3	141	117	165	74.4	0.879
Hf	0.0198	0.0162	<D.L.	<D.L.	3.50	0.1113	1.29	0.0028	0.0475	0.0215			0.0193	0.0175	0.275	0.472	0.806		1.27	2.39	1.89	3.44	3.02	3.70	1.71
Y	0.331	0.424	0.488	0.288	28.5	1.25	10.3	0.149	0.408	3.26			3.02	2.93	4.96	0.481	16.1		9.30	19.9	13.8	14.4	31.8	11.4	1.64
La	0.338	0.214	0.169	0.129	33.8	0.262	11.6	0.155	0.508	4.40			4.21	4.20	2.18	4.55	18.3		13.0	25.1	6.60	32.1	3.32	9.85	2.89
Ce	0.514	0.320	0.386	0.313	65.3	0.457	22.6	0.211	0.990	6.10			5.84	5.81	4.36	7.17	35.2		23.0	21.7	19.6	66.2	6.37	20.7	2.15
Pr	0.0667	0.0471	0.0510	0.0418	7.97	0.0705	3.20	0.0328	0.118	0.801			0.822	0.818	0.550	1.04	3.96		2.46	5.93	3.17	7.96	0.907	2.60	3.03
Nd	0.266	0.205	0.235	0.175	30.0	0.342	13.1	0.101	0.425	3.23			3.21	1.97	4.20	0.537	14.9		9.33	21.6	13.3	30.8	4.39	10.7	28.6
Sm	0.0385	0.0394	0.0543	0.0441	6.12	0.0886	2.67	0.0226	0.0839	0.577			0.569	0.584	0.396	0.835	2.94		1.88	4.21	2.83	6.14	1.27	2.35	5.08
Eu	0.0189	0.0119	0.0116	0.0101	1.18	0.0174	0.893	0.0057	0.0166	0.137			0.136	0.142	0.0985	0.203	0.580		0.556	0.731	0.614	1.34	0.454	0.591	12.6
Gd	0.0372	0.0389	0.0504	0.0425	5.32	0.0954	2.09	0.016	0.0718	0.487			0.517	0.511	0.354	0.783	2.65		1.80	3.57	2.46	5.22	1.15	2.20	18.2
Tb	0.0048	0.0062	0.0077	0.0071	0.826	0.0141	0.314	0.0036	0.0109	0.0690			0.722	0.713	0.585	1.113	0.413		0.264	0.552	0.382	0.828	0.173	0.324	1.87
Dy	0.0299	0.0395	0.0481	0.0407	4.66	0.0997	1.69	0.0187	0.0657	0.402			0.392	0.368	0.328	0.638	0.744		1.57	3.21	2.22	3.49	0.991	1.82	0.625
Ho	0.0067	0.0076	0.0100	0.0088	0.939	0.0215	0.334	0.0040	0.0139	0.0729			0.796	0.808	0.716	1.133	0.475		0.303	0.649	0.440	0.983	0.197	0.368	2.50
Er	0.0220	0.0249	0.0278	0.0214	2.69	0.0576	0.954	0.0106	0.0392	0.212			0.206	0.209	0.212	0.361	1.36		0.798	1.84	1.25	2.83	0.568	0.994	0.621
Yb	0.0111	0.0219	0.0237	0.0197	2.39	0.0392	0.895	0.0081	0.0354	0.148			0.152	0.152	0.203	0.286	0.384		0.626	1.69	1.10	1.58	0.619	0.847	0.958
Lu	0.0017	0.0036	0.0035	0.0022	0.362	0.0048	0.136	0.0016	0.0052	0.0205			0.0217	0.0213	0.0333	0.0379	0.068		0.0925	0.255	0.168	0.422	0.100	0.127	2.28
Pb	0.491	1.57	0.427	0.575	17.0	0.866	7.74	0.581	97.3	0.824			0.659	0.670	0.837	1.20	6.44		5.49	7.44	0.842	2.37	8.02	16.4	3.26
Th	0.0100	0.0222	0.0310	0.0134	15.1	0.0356	2.17	0.0164	0.0390	0.0419			0.0385	0.0436	0.0622	0.190	1.66		0.440	12.9	2.68	6.03	11.1	2.88	1.52
U	0.357	0.218	0.430	1.86	2.62	0.628	0.419	0.0047	0.0126	0.0214			0.0167	0.0135	0.0547	0.121	0.355		0.727	30.1	0.543	3.32	11.4	0.408	0.413
La/Zr	0.227	0.119	0.186	0.326	0.243	0.492	0.212	1.140	0.250	5.366			7.627	7.107	0.149	0.312	0.171		0.265	0.249	0.050	0.274	0.020	0.132	3.292

error ~5%

poor samples error ~10%

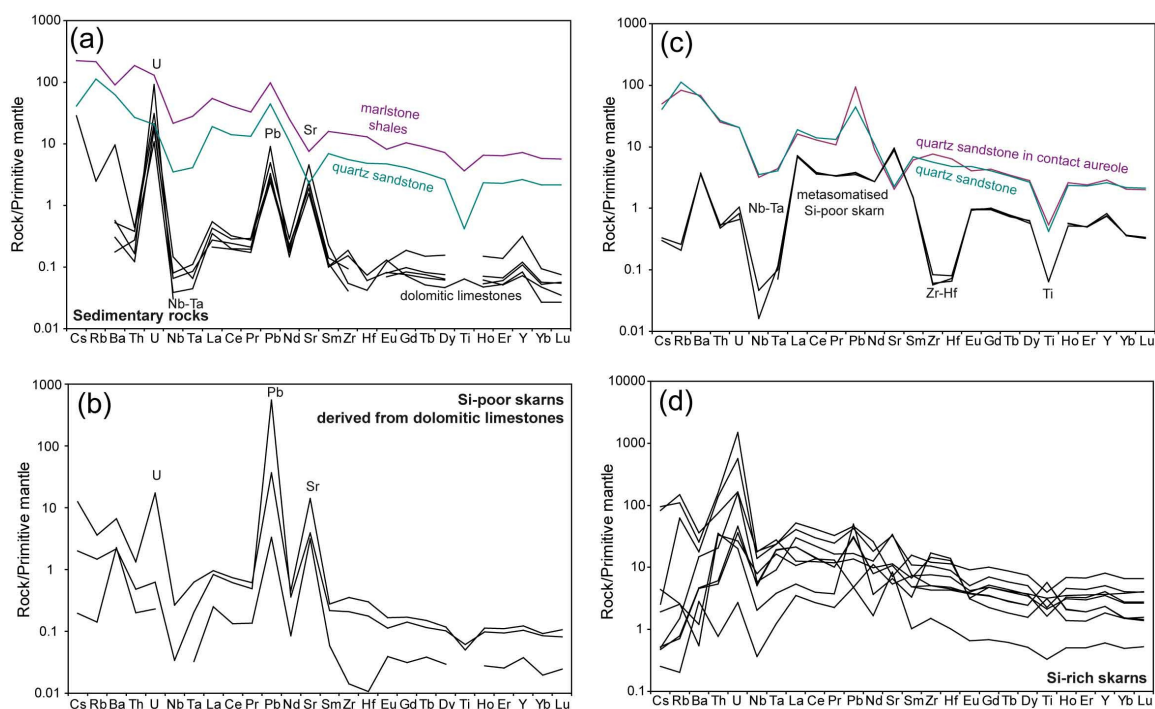


Figure 5 Mantle-normalized trace element diagram of sedimentary rocks and metasedimentary rocks from the contact aureole of Panzhihua gabbroic intrusion. Primitive mantle normalization values are from Hofmann (1988).

Table 3 Trace element composition of the standards used at LGCA Grenoble (France).

	BR*	BHVO-2**	BHVO-2 (n=6)	AGV-1**	AGV-1 (n=6)	BR 24***	BR 24 (n=6)	BEN****	BEN (n=4)
Rb	48.7	9.11	9.60	66.6	71.6	79.3	85.8	49.6	49.8
Sr	1364	396	410	660	697	617	637	1420	1416
Y	31.5	26	29.2	19	21.9	31.0	31.8	29.6	32.0
Zr	283	172	186	231	251	314.6	311	273	286
Nb	119.3	18.1	19.4	14.6	15	41.81	39.9	101	121
Cs	0.823	0.1	0.10	1.26	1.31	0.754	0.644	0.741	0.764
Ba	1082	131	129	1200	1223	393	382	1056	1042
La	82.1	15.2	14.9	38.2	37.9	34.7	33.2	82.7	82.1
Ce	152.2	37.5	37.0	67.6	70.0	74.4	73.5	154	153
Pr	17.36	5.35	5.31	8.3	8.50	9.99	9.53	17.3	17.3
Nd	66.1	24.5	24.3	31.7	32.1	41.1	39.3	67.1	66.2
Sm	12.11	6.07	6.11	5.72	5.82	8.68	8.36	12.4	12.2
Eu	3.58	2.07	2.00	1.58	1.59	2.60	2.46	3.91	3.60
Gd	9.57	6.24	5.98	4.7	4.67	7.83	7.27	10.4	9.59
Tb	1.29	0.92	0.92	0.69	0.663	1.10	1.05	1.35	1.29
Dy	6.3	5.31	5.20	3.55	3.51	5.87	5.67	6.53	6.27
Ho	1.087	0.98	0.99	0.68	0.692	1.09	1.05	1.08	1.08
Er	2.59	2.54	2.56	1.82	1.89	2.79	2.73	2.71	2.58
Yb	1.806	2	1.98	1.63	1.64	2.15	2.10	1.77	1.80
Lu	0.251	0.274	0.282	0.244	0.253	0.306	0.306	0.25	0.251
Hf	5.62	4.36	4.37	5.1	5.09	6.98	6.71	5.71	5.62
Ta	5.79	1.14	1.19	0.87	0.864	2.51	2.40	6.03	5.77
Pb	4.77	1.6	2.39	37.4	37.7	3.62	3.70	3.97	3.97
Th	10.87	1.22	1.25	6.4	6.49	4.81	4.85	10.9	10.9
U	2.46	0.403	0.411	1.93	1.90	1.19	1.23	2.46	2.45

The standard BR was used for calibration of the machine. Our measurements of two international standards (BHVO-2 and AGV-1) and two in-house standard (BR24 and BEN) are compared to the reference values from *(Eggins et al. 1997), **GEOREM : <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de> , *** (Marini et al. 2005), **** (Dia et al. 2006).

III. Petrology of the wall rocks

III.1. *NeoProterozoic sedimentary rocks*

The sediment rocks at the lower contact with the intrusion belong to the Dengying Formation, which is up to 800 m thick in the Panzhihua area. Most of these rocks are massive, poorly bedded, beige to pale pink dolostones. Dedolomitization has resulted in the formation of rhomb-shaped crystals of calcite and rhomb-shaped areas composed of a mosaic of replacement calcite. Small veins of anhydrite indicate shallow-water deposition.

Most of the dolostones are almost pure and contain very low contents of clay or silica minerals but they interbedded with minor marlstone and shale layers. An exception is sample EM91, which contains ~15 vol% of quartz and amorphous silica in its matrix. The marlstones and shale contain variable proportions of clay minerals and minor potassic feldspar. The dolostones and marls overlie clastic sedimentary rocks of the Doushantuo Formation including a quartz-rich arenite containing 88 wt% SiO₂.

III.2. *Marble and skarn of the contact aureole*

Near the intrusion, within the contact aureole, the dolostones have been transformed into marbles, many of which contain brucite, diopside or forsterite and other silicate minerals (Table 4). Our reconnaissance mapping of the aureole, shown in the inset of Figure 3, indicates that it is more than 300 m thick. The most common rock type within the aureole is a homogenous, white, recrystallized marble that contains a very small amount of silicate minerals (~1%, mainly olivine) but up to ~40% brucite (Figure 4e and sample EM39 in Tables 2 and 4). Grain size is uniform in the silica-poor skarns and ranges from 0.5 mm to 2 mm.

Other metasedimentary rocks in the contact aureole contain a more diverse, siliceous metamorphic assemblage, suggesting either a shaley protolith or the introduction of silicon and other elements as aluminium, iron, titanium or potassium, during metamorphism. The proportion of silicate minerals is highly variable: some examples contain up to 40% of minerals such as olivine (now partially altered to serpentine), diopside, garnet, phlogopite and spinel. We identified phlogopite (up to 21% in samples EM43b and EM47a), and wollastonite (EM47a) but the most abundant silicate mineral is diopside whose percentage in some cases exceeds that of calcite (EM44).

Most of the sedimentary rocks in the contact aureole are banded at a centimetre scale, the banding being defined by variations in grain size or in the proportions of silicate minerals. Plastic deformation of the rocks within the aureole has produced folding at different scales (cm to m) and with different styles (Figure 4a). The absence of deformation in rocks outside the aureole indicates that this deformation was directly related to the emplacement of the intrusion.

In our mapping we observed no systematic variations in the proportions and types of metamorphic minerals. The abundances and sizes of the carbonate and silicate minerals remained similar along a traverse to the base of the carbonate unit at a distance of 450 m from the base of the intrusion (Figure 3). At a more local scale there were some variations in the

mineralogy and texture. Some unusual skarns, referred to informally as zebra rocks, contain conspicuous stripes of white and black minerals organized with concentric symmetry around a small, ~10 cm scale, nucleus of diopside-rich rock (Figure 4c and d). The white stripes are mainly composed of calcite and dolomite and the dark stripes contain up to 80% of small (0.2 mm), euhedral grains of olivine (Fo₉₀), now partially or completely altered to serpentine. The occurrence of spinel in the dark stripes is linked to the presence of about 5 wt% Al₂O₃ in this rock. The minor oxide phases are ilmenite and magnetite. The form and geometry of the concentric banding strongly resembles that described in marbles intruded by dolerite dykes in Skye by Holness (1997) who attributes the formation of the structure to post-nucleation geochemical self-organization.

A totally different type of skarn occurs in a vein cutting across the contact between the intrusion and its wall rocks. This rock is coarse grained and contains clinozoisite, prehnite, hydrogrossular and small amount of sulfide (EM93 in Table 4). This kind of rock, which we interpret as a late vein that represents remobilised skarn material, was observed in only a single small outcrop at the contact between the wall rock and the intrusion in the lower unit.

Table 4 Mineral compositions, grain size, texture and distribution of different skarns from the contact aureole in Panzhihua.

Sample n°:	EM65	EM39	EM43a	EM43b	EM44	EM47a	EM47b	EM64	EM93
Rock name	brucite marble	brucite marble	skarn heterogeneous samples	green marble		skarn heterogeneous samples		skarn with zebra stripes	skarn
calcite + dolomite	57	58	85	15	10	39	6	56	0
diopside	0	0	8	0	90	9	0	0	45
olivine + serpentine	1	2	2	0	0	15	0	39	0
hydrogrossular	0	0	5	0	0	5	26	3	0
brucite	42	40	0	0	0	0	0	0	0
prehnite	0	0	0	0	0	0	0	0	10
spinel	0	0	0	0	0	0	0	1	0
oxide/sulfides	0	0	0	1	0	5	0	1	7
epidote	0	0	0	0	0	22	41	0	23
phlogopite	0	0	0	15	0	0	21	0	0
chlorite	0	0	0	45	0	0	0	0	0
apatite	0	0	0	3	0	0	0	0	0
quartz	0	0	0	21	0	0	6	0	0
andradite	0	0	0	0	0	0	0	0	15
wollastonite	0	0	0	0	0	5	0	0	0
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
grain size (mm)	0.5-3	0.5-3	0.4-2.5	0.1-0.5	0.5-0.9	0.5-4	0.2-2	0.1-6	0.3-15
Structure/texture	isotrope	isotrope	isotrope	banded	banded	banded	isotrope	stripes	isotrope

IV. Whole-rock geochemistry

IV.1. Sedimentary rocks

The Doushantuo Formation, which forms the footwall of the Panzhihua intrusion, is composed primarily of very pure dolostones, as described in the section on petrology of the wall rocks and as reflected in their chemical compositions. Representative samples such as EM34 EM36, EM88 and EM89, contain ~ 31 wt% CaO and 21 wt% MgO and 46 wt% loss-on-ignition (= CO₂), values very close to those of pure dolomite. Contents of

SiO₂ and Al₂O₃ are generally very low (<0.5 wt%), indicating minimal amounts of silicate and clay minerals. An exception is the siliceous dolostone EM 91 which contains 20 wt% SiO₂.

Our single analysis of a marlstone (sample EM90) contains higher SiO₂ and Al₂O₃ contents and lower loss-on-ignition (~14%) indicating a lower carbonate content and a moderate amount of potassium feldspar or clay minerals. The sample of quartz arenite from the underlying Dengying Formation (EM92) contains 88 wt% SiO₂, in accord with its high quartz content. Moderate Al₂O₃ (5.8 wt%) and K₂O (2.6 wt%) contents indicate the presence of minor clay or detrital feldspar.

IV.2. Marble and skarn from the contact aureole

The metasedimentary rocks of the contact aureole cover a large range of compositions, as illustrated in Figure 6. The contents of SiO₂ vary widely, from 0.1 to 0.8 wt% in the brucite marbles to 44 wt% in two epidote-rich skarns (e.g. EM47B and EM93). There are good positive correlations between SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ and a negative correlation between SiO₂ and loss-on-ignition. Most skarns plot between the compositions of unmetamorphosed dolostones and the single marlstone that we analyzed (EM90). One exception is the white marble EM108, whose composition is similar to that of the cherty dolostone EM91. Another is the three calc-silicate samples with unusually low loss-on-ignition values (EM43, 86 and 98). Sample EM43, a garnet-rich calc-silicate, also has an unusually high K₂O content (4.6 wt%).

We interpret these relationships to indicate that the metamorphism in the contact aureole had relatively little effect on major-element compositions, except for the loss of CO₂. Most of the variations can be explained by metamorphism of different types of protolith. The predominant brucite marbles are the products of metamorphism of pure dolostones, and the calc-silicate are the products of dolomite contained different amounts of clay and other detrital minerals, or, in the case of sample EM108, of cherty material. The nature of the protolith of the other samples is difficult to infer on the basis of major element compositions or metamorphic mineral assemblages, but the presence of garnet and high Al₂O₃ and K₂O contents of sample EM43 suggests detrital potassium feldspar.

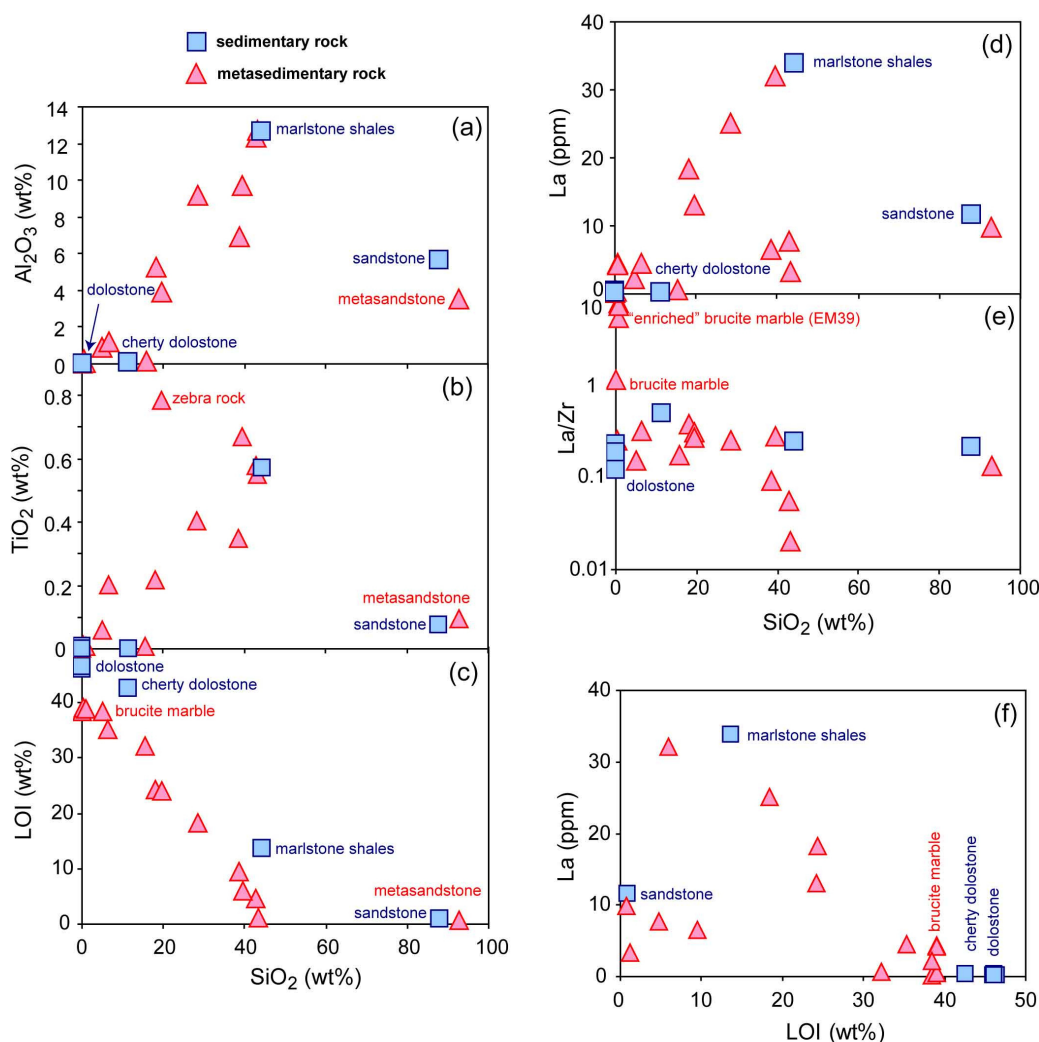
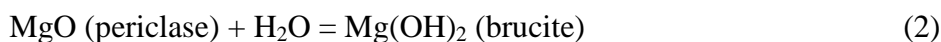
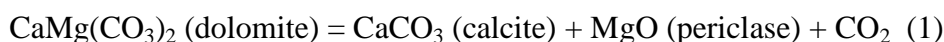


Figure 6 Major and trace element variation diagrams showing the compositions of samples from rocks from the contact aureole adjacent to the Panzhihua intrusion and unmetamorphosed sedimentary rocks from Panzhihua region. In most diagrams, samples from the contact aureole lie close to the mixing line between marlstone and dolostones.

The compositions of the brucite marbles provide an indication of the amount of CO₂ that was released during the contact metamorphism. Their loss-on-ignition is ~38.9 wt%, about 7% lower than that of the unmetamorphosed dolomite, but the MgO/CaO ratio (0.66) is similar to that of the dolostones (0.69-0.71). These values are interpreted to indicate that the brucite, which constitutes about 40% of the sample, results from the reaction of dolomite to periclase and calcite, followed by hydration of the periclase to form brucite, via the reactions:



At very low partial pressures of CO₂ and relatively high partial pressure of water, dolomite can break down directly to brucite and calcite at temperature above about 400°C (Turner 1965). No relicts of periclase have

been found in the samples and we cannot be sure whether the destabilization of dolomite proceeded in two stages or whether it was the result of direct decarbonatization and hydration via the reaction:



We note, however, that high partial pressures of water are unlikely within the portions of the contact aureole located entirely within carbonate lithologies of the aureole and we believe that the two-step process is the more probable.

IV.3. Trace elements

Figure 5 shows the abundances of trace elements, normalized to primitive mantle (Hofmann 1988) of metasedimentary rocks from the contact aureole and their unmetamorphosed equivalents. The trace element compositions of the unmetamorphosed sedimentary rocks depend strongly on their lithology. The dolostones have very low concentrations of the rare earths and most other trace elements, typically around 0.1 times primitive mantle (Figure 5a). Concentrations of U, Pb and Sr are much higher and they define strong positive anomalies in mantle-normalized patterns; concentrations of Nb and Ta are relatively low and they define negative anomalies. The marlstones and quartz sandstone have much higher concentrations of trace elements, around 10 times primitive mantle for the heavy REE and 100 times primitive mantle for the most incompatible elements. Both types of rock have small positive Sr anomalies and distinct negative Nb-Ta, Sr and Ti anomalies.

The marbles and skarns in the contact aureole also show a large variation of trace-element patterns. In some, the trace element patterns are very similar to those of the sedimentary rocks: the composition of the meta-sandstone at the margin of the aureole (EM107) is almost identical to that of the unmetamorphosed sandstone (EM39, Figure 5b) and the patterns of three marbles (EM65, 74 and 108) share with unmetamorphosed dolostones the positive Pb and Sr anomalies and low concentrations of most other trace elements.

One sample, EM39, analyzed in triplicate to verify the accuracy of its unusual pattern (Figure 5c), has relatively high concentrations of the rare earths and large-ion lithophile elements such as Rb and Ba (0.5 to 5 times primitive mantle), and enormous negative anomalies for most of the high-field strength elements (HFSE: Nb-Ta, Zr-Hf, Ti but not Y). In the other marbles and skarns the levels of all trace elements are generally between 1 and about 50 times primitive mantle. Most samples have inherited the positive U anomalies of the unmetamorphosed dolostones, but levels of Pb, Sr and Ti differ from one sample to another; some have small positive anomalies, as in the sedimentary rocks, others have negative anomalies.

The levels of trace elements such as the REE or, to a lesser extent, the HFSE correlate positively in most samples with major elements such as SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 . Of the three samples with dolostone-like trace element patterns, two are brucite marbles with major element compositions like those of unmetamorphosed dolostone but for lower loss-on-ignition (39 wt% cf. 46 wt%) and the third (EM108) is the siliceous marble interpreted as a metamorphosed cherty dolostone. Most of the other samples plot

between the compositions of dolostones and the marlstone, supporting the interpretation that the metamorphism was largely isochemical (but for the loss of CO₂) and that the compositions are controlled mainly by the clay or detrital mineral content of the protolith. The exception is sample EM39, the brucite marble with the large negative HFSE anomalies (EM39, Figure 5c). This sample has a major element composition like the unmetamorphosed dolostone, but its contents of REE contents are distinctly higher. The fractionation of the trace element is illustrated by the variation of La/Zr in these samples (Figure 6c). As discussed by Ganino et al. (in preparation) the trace element contents of some samples were modified during the contact metamorphism.

V. Discussion

V.1. Petrological interpretation of the Panzhihua Intrusion

In this section we address the question of why so much Fe-Ti-oxide crystallized in the Panzhihua intrusion, both in the ore deposits and in the melanogabbros of the lower units. There are two end-member solutions: either the parental magma of the intrusion was rich in Fe and Ti and this led directly to the formation of cumulates with high titanomagnetite contents, or Fe-Ti-oxides were efficiently concentrated from magma with a more normal composition.

Pang et al. (2008b) used Zhou et al.'s (2005) calculation of the bulk composition of the intrusion as an estimate of the parental liquid composition. This composition contains high contents of FeO_(tot) and TiO₂, and low SiO₂ (Table 5) which Pang et al. (2008b) explained by involving fractionated crystallization at high pressure (10 kbar) and they noted that such a magma would crystallize large quantities of Fe-Ti-oxides. A problem with this interpretation is the cumulus nature of the rocks in the Panzhihua intrusion. The ternary diagram FeO-MgO-CaO, (Figure 7) shows that the compositions of these rocks diverge away from the average composition of Emeishan basalts towards two major end-member compositions, one that corresponds to titanomagnetite and the other that corresponds to plagioclase. Figure 8a shows the accumulation trends of olivine and clinopyroxene observed for other Permian intrusions in Panxi region. Some of the rocks in Panzhihua intrusion contain a very high proportion of cumulus minerals, up to 75% Fe-Ti-oxide in the ores, and up to 55% for plagioclase in some anorthosites and variations in the proportion of these cumulus minerals explain most of the variation in major and trace element compositions within the intrusion. Most importantly, the bulk composition of the intrusion has higher FeO_(tot) and TiO₂, and lower SiO₂, than the average composition of Emeishan basalts as seen in Figure 7.

Table 5 Composition of liquids used in petrologic models compared with the bulk composition of the Panzhihua intrusion.

	YL-2*	YL-2E**	Average composition of the Panzhihua intrusion***
SiO ₂	45.7	47.5	42.6
Al ₂ O ₃	13.2	14.0	15.8
FeO _{tot}			15.6
Fe ₂ O _{3tot}	13.2	13.5	
MnO	0.2	0.0	
MgO	8.1	7.1	5.99
CaO	9.9	10.6	11.9
Na ₂ O	2.5	2.7	2.45
K ₂ O	1.6	1.7	0.31
TiO ₂	2.6	2.7	3.99
P ₂ O ₅	0.3	0.3	0.69
LOI	2.3		
total	99.6	100.0	99.2

*composition of a basalt from Song et al. (2001)

**estimation of the composition of the evolved magma, produced by 3.6% crystallisation of the YL-2 basalt (calculated with PELE)

***bulk composition of the Panzhihua intrusion (Zhou et al. 2005)

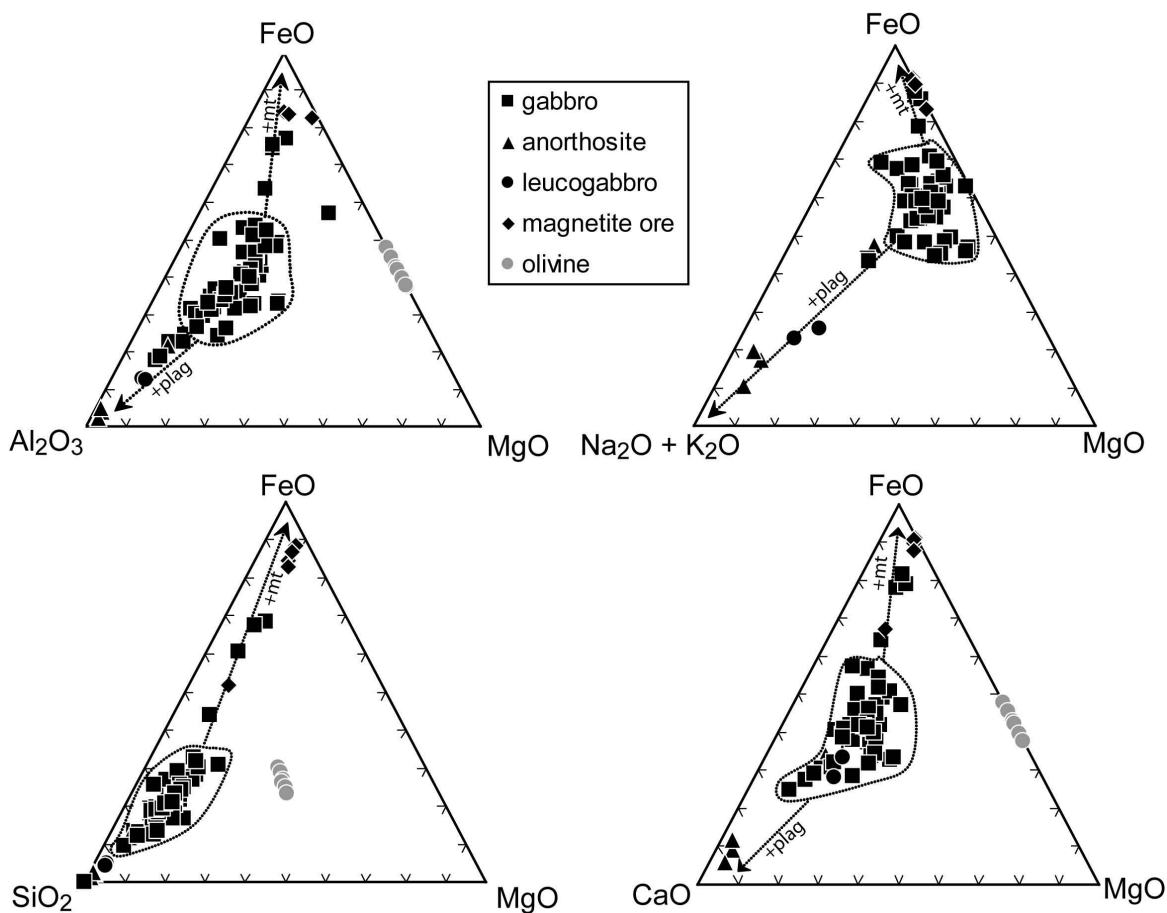


Figure 7 Ternary diagrams showing the compositions of rocks from the Panzhihua intrusion. Olivine composition were measured at Hong Kong University and provided by K.N. Pang

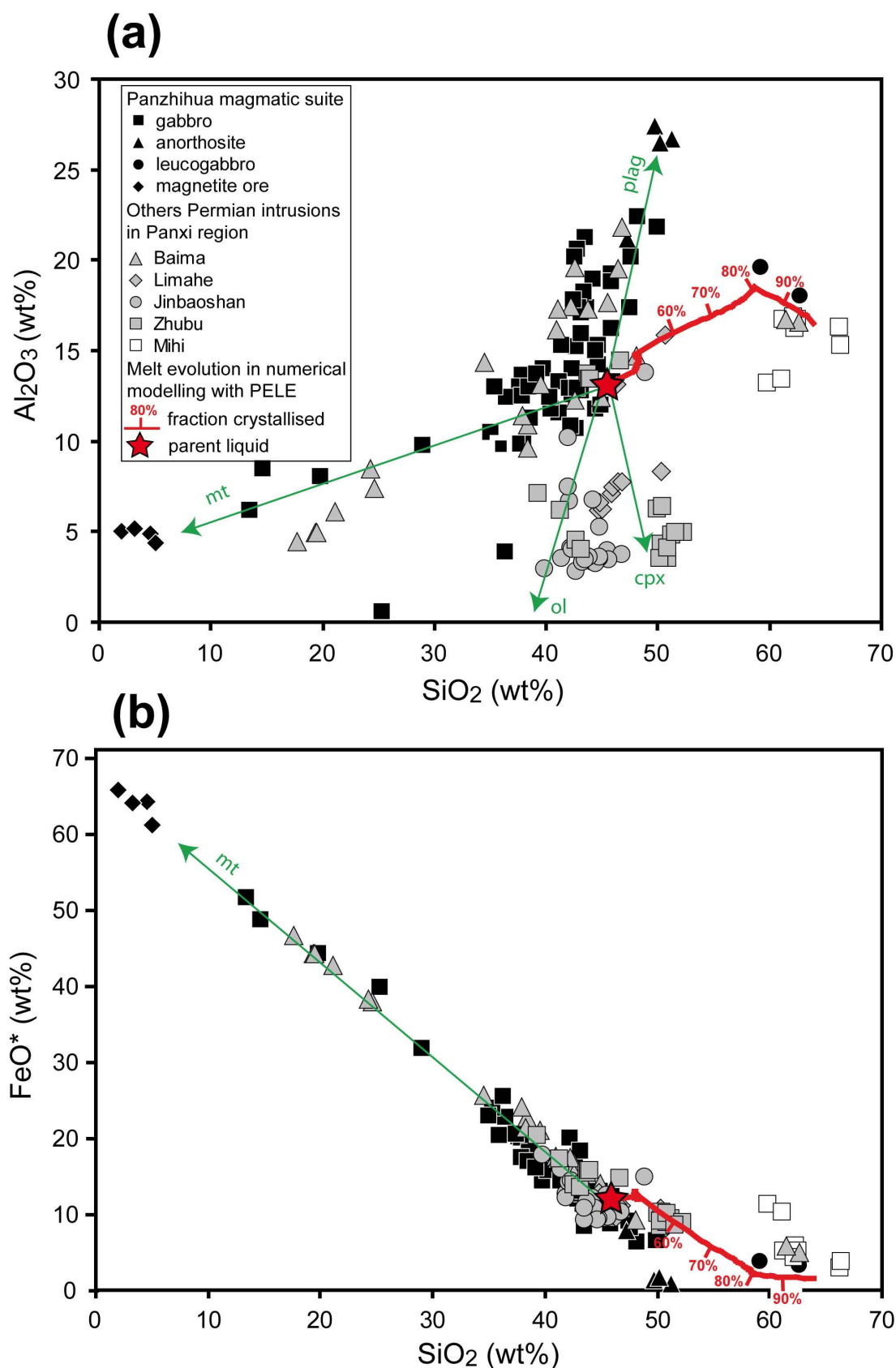


Figure 8 Al₂O₃ (wt%), TiO₂ (wt%) and loss-on-ignition (LOI) (wt%), La (ppm), and La/Zr vs SiO₂ (wt%), and La (ppm) vs LOI (wt%) for samples of sedimentary rocks far from the Panzhihua intrusion and rocks from Panzhihua contact aureole.

In a more recent paper Pang et al. (2008a) observed that the mode, texture and mineral composition of the oxide inclusions in cumulus olivine provide direct evidence for early saturation of Fe-Ti oxide in Panzhihua magma. They argued on this basis that Fe-Ti oxides appeared on the liquidus at the same stage as olivine and clinopyroxene. In addition, they estimated the oxygen fugacity (fO_2) during crystallization using ilmenite-magnetite geothermometry. The oxides now preserved in the intrusion equilibrated at a subsolidus temperature of about 550°C but they extrapolated the temperature- fO_2 relations along the isopleth to magmatic conditions, assuming that the oxides cooled in a closed system. On this basis they estimated that an fO_2 above the fayalite-magnetite-quartz buffer ($fO_2 > FMQ + 1.5$) at a magmatic temperature of 1000°C. This condition is more oxidizing than that of most terrestrial basaltic magmas (Kress and Carmichael 1991).

Using the composition of an Emeishan basalt for the parental magma, and assuming a water content of 1.5 wt%, Pang et al. (2008a) undertook additional MELTS modelling that showed that under these relatively oxidizing conditions, Fe-Ti oxides crystallized early in the crystallization sequence. They argued that crystallization under these conditions allowed the oxides to segregate efficiently from the host magma, and suggested that this behaviour provided an explanation for the large concentrations of Fe-Ti-oxides in the Panzhihua intrusion.

We agree with most of Pang et al.'s (2008a) arguments but question whether the parental magma would have had such a high H_2O content. We acknowledge that the presence of amphibole and biotite provides evidence for the presence of some water (or halogens) in the magma, but suggest that these minerals could have crystallized at a late stage from interstitial liquid within which water had become concentrated. To constrain the water content of the parental magma, we employ the method used by Dixon et al (2002). These authors showed that in fresh, undegassed basalts from oceanic settings, the H_2O/Ce ratio varies from 100 to 200. Ce concentrations can be used to estimate the H_2O contents of modern oceanic basalts. The same approach can be employed for old altered rocks such as those from the Emeishan province. Using the Ce contents of Emeishan basalts measured by Song et al. (2001) (0.2 to 0.7 ppm) and H_2O/Ce ratios of 100 to 200 we estimate that the initial H_2O contents of these magmas were low, between 0.2 wt% and 0.7 wt%.

We then undertook petrological modelling using the composition of the Emeishan basalt listed in Table 5, assuming a water content at 0.5 wt%. The pressure was set at 2 kbar, corresponding to intrusion at a crustal depth of about 5 km (We chose a relatively low pressure because of the excellent preservation of shallow-water textures in the dolostones which indicate that these rocks were never buried to significant depths). Under these conditions, the first solid phase to crystallize is olivine at the liquidus temperature of 1190°C, followed closely by clinopyroxene and plagioclase at 1130°C, after 5% of liquid has crystallized (Figure 9). Magnetite appears only at 1055°C, when 50 % of the melt has crystallized and then crystallizes rapidly, over a very small temperature interval (70 % of the total magnetite crystallizes in a temperature interval of 25°C). The last phases to crystallize are hematite-ilmenite, apatite, biotite and K-feldspar. Figure 8 shows the evolution of the composition of the liquid phase.

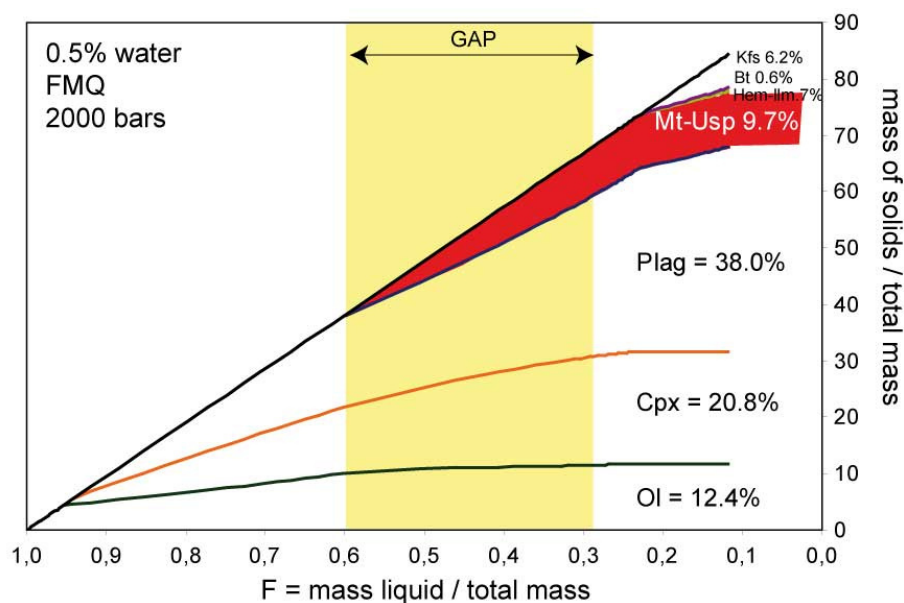


Figure 9 Numerical modeling: crystallization of a melt with the composition of an Emeishan basalts (YL-2E in Table 5) using the PELE program from Boudreau (1999). H_2O content = 0.5 wt% ; oxygen buffer = Fayalite-Magnetite-Quartz .

This sequence of crystallization corresponds in many respects to the sequence inferred for the Panzhihua intrusion. Notable is the small interval, ~10% between the liquidus and the appearance of plagioclase, which is consistent with the presence of this mineral as a cumulus phase in the lowermost layers of the intrusion. In contrast, the large interval, ~40%, between the liquidus and the appearance of magnetite is inconsistent with the presence of abundant Fe-Ti-oxides in the lower part of the intrusion. In other words, during the crystallization of an H_2O -poor magma with the composition of an Emeishan basalt, Fe-Ti-oxides only appear late in the sequence. To explain the high abundance of these minerals in the lower cumulates and the ore deposits requires that conditions during crystallization were different from those in our initial model. In the following section we develop a model in which the oxygen fugacity during crystallization was increased through interaction with CO_2 released during decarbonatization of the sedimentary rocks in the contact aureole, and that this change led to the early crystallization of the Fe-Ti-oxides.

V.2. Degassing of the contact aureole and oxygen fugacity in the Panzhihua magma

As discussed above, metamorphism of the rocks in the contact aureole appears to have been largely isochemical, but for minor redistribution of the rare earth elements and considerable loss of CO_2 . A simple calculation based on reactions (1) to (3) indicates that each kilogram of dolostone would have released 239 grams of CO_2 if the sedimentary rock were transformed completely into brucite marble. This amount of CO_2 loss can be verified using the difference between the loss-on-ignition of unmetamorphosed dolostone (~46 wt%) and the brucite marble representative the contact aureole (~39 wt%). The total loss of CO_2 , calculated after correction for the weight gain associated with the hydration of periclase to brucite, corresponds closely with that predicted for complete transformation of

dolomite to brucite plus calcite. The periclase-forming reaction proceeds only at a high temperature, around 700°C, which would only be reached in the interior of the aureole. If the fluids within the aureole contained a significant water content, however, brucite could be produced at lower temperatures through reaction (3). And in impure limestones containing SiO₂ or clay minerals, a variety of silicate minerals form at the expense of dolomite or calcite, each involving the release of CO₂. Complete documentation of all these reactions is beyond the scope of this paper and they will be discussed in a forthcoming article (Ganino et al., in preparation).

We can make some conservative estimates of the dimensions of the part of the aureole that underwent partial decarbonatization. We assume that length of the aureole was that of the intrusion, or 19 km, the breadth was 2 km and the thickness was 300 m, giving a total volume of 11.4 km³. If the rock density is 2750 kg m⁻³, the mass of dolostone was 31.4 Gt. If we assume that 80% of dolomite is transformed into brucite, then 190 g of CO₂ is released for each kilogram of rock. The total amount of CO₂ is then calculated as 6.0 Gt. The possible impact on global climate of expulsion of CO₂ from the entire Emeishan igneous province is discussed by Ganino et al. (in preparation).

We do not know exactly what happened to the CO₂ released from the aureole beneath the Panzhihua intrusion. Part of it could initially have been trapped beneath the intrusion, but since the magmatic rocks at the contact are remarkably fresh and show no sign of carbonatization, it appears that rather than interacting with the rocks as they cooled, most of the CO₂ escaped to the surface. Some of it may have flowed along to base until it reached fractures or the end of the intrusion, but carbonated shear-zones and other structures marking focussed flow of CO₂-rich fluid have not been mapped and are not exposed in the open pit. We assume, therefore, that at least part of the CO₂ passed up through the intrusion itself. Since the solubility of CO₂ is minimal in silicate melt at low pressure, the CO₂ would not have dissolved in the magma, but it would have interacted with it.

According to Wenzel et al. (2002), decomposition of carbonate xenoliths and wall rocks in the Ioko-Dovyren mafic-ultramafic intrusion in Russia created highly oxidizing CO₂-rich fluids that reacted with the magma and influenced the sequence of crystallization. In the following section we investigate the possibility that interaction between CO₂-rich fluids and magma had a comparable effect on the Panzhihua magma and that this interaction led to the early crystallization of Fe-Ti-oxides.

V.3. Interaction of CO₂-rich fluids with the magma

To investigate the crystallization of the Panzhihua intrusion, we modelled how a CO₂-rich fluid released by dolomite decomposition would affect the equilibrium fO_2 as it bubbled up through, and interacted with, magma in the overlying intrusion. The calculation consists in computing redox equilibria between silicate liquid and a gas phase whose composition is defined by equilibria such as CO₂-CO, H₂O-H₂, S₂-H₂S-SO₂. To determine the redox state of the magma, we performed combined thermodynamic and mass balance calculations following a procedure similar to that of Scaillet and Pichavant (2005). Equilibrium constants for reactions in the gas phase were taken from Holloway (1987) and the oxygen fugacity in the basaltic melt is computed after Kress and Carmichael (1991). Gas-melt equilibria integrating relevant solubility laws for water and CO₂ (Newman and Lowenstern 2002) and sulfur (O'Neill and Mavrogenes 2002) were computed together with the equations of speciation in the gas from Scaillet and Pichavant (2005).

We assumed that the mafic magma contained 8 wt% FeO at 1300°C at a pressure of 200 MPa. The results shown in Figure 10a illustrate the effect of adding CO₂ to a mafic magma that had initially equilibrated at fO_2 close to the fayalite-magnetite-quartz (FMQ) buffer. We fixed the initial water content at 0.3wt%, the sulfur content at 1000 ppm and CO₂ content at ~700 ppm, values that correspond to volatile saturation in the COHS system at 200 MPa. Any CO₂ added to such a system triggers the formation of a fluid phase and requires a redistribution of C, H, O, S species between melt and gas. The overall oxidative action of CO₂ can be simplified as $CO_2 + 2 FeO = CO + Fe_2O_3$. The interaction thereby affects the Fe³⁺/Fe²⁺ equilibrium in the melt and changes the fO_2 . We checked that the choice of the initial compositions (i.e. volatile abundances) does not significantly modify the calculation. Given that we simulated the effect of adding several wt% of CO₂ and that 0.2 wt% CO₂ is enough to trigger the formation of a fluid phase, we are confident that the choice of the initial composition of the system remains a second order parameter.

Figure 10a shows that the addition of 10 wt% of CO₂ to the basalt increases oxygen fugacity by about one order of magnitude. It is difficult to judge whether such a high proportion of CO₂ is reasonable. A simple calculation based on the mass of CO₂ released from the aureole by the brucite-forming reaction and the mass of the intrusion based on its exposed dimensions gives a CO₂/magma mass ratio of about 1%. This ratio is only a first approximation, however. It would be decreased if we take into account the probability that the intrusion behaved as an open system and the likelihood that not all the released CO₂ interacted with the magma. But it would be increased, perhaps substantially, if the sum of all CO₂-forming reactions, including those involving silicates, and additional CO₂ released through total assimilation of the carbonates, were taken into account. A final factor is interaction with carbonates deeper in the magma system. We can conclude that the total amount of added CO₂ was several percent, enough to significantly increase the fO_2 .

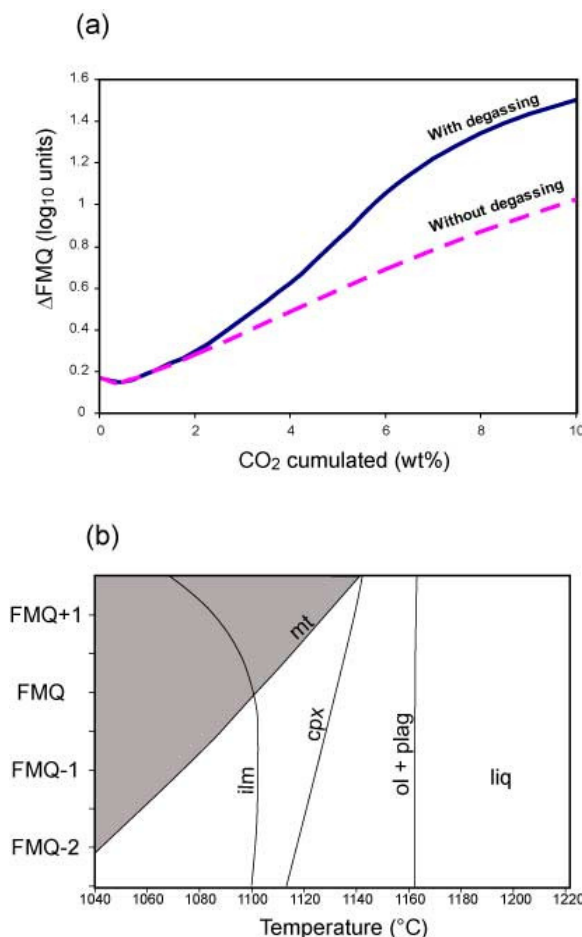


Figure 10 (a) Diagram illustrating the effect on the oxygen fugacity, expressed as ΔFMQ , of interaction between a CO₂-rich fluid and basaltic magma. Results from redox equilibrium computation in the system Fe, C, O, H, S. (b) Experimentally determined phase equilibria as a function of oxygen fugacity (modified from Toplis and Carroll (1995)).

In Figure 10a, the initial small $f\text{O}_2$ decrease is due to the formation of a CO₂-rich fluid phase in the magma, which decreases the water fugacity. The injection of larger amount of CO₂ into the system increases the CO₂/CO ratio and this triggers a major increase in $f\text{O}_2$. Due to the low CO₂ solubility in the melt, all added CO₂ is incorporated in the fluid phase (Iacono Marziano et al. 2007) which immediately leads to extremely high gas content in the system. Such high gas content in the magma is not gravitationally stable (Menand and Phillips 2007) and at relatively short timescales, the gas segregates and is expelled from the magma generating active hydrothermal systems at shallower depth (Iacono Marziano et al. 2007). We therefore modified our calculation considering batch extraction of the gas after the proportion of fluid phase reached 1wt% (4-7 vol. %). CO₂ fluxing through the melt causes much greater oxidation because the reduced species (H₂ and CO) are less insoluble in the melt than their oxidized forms (H₂O and CO₂) and are therefore concentrated in the gas. Batch extraction of the gas therefore leads to a major enhancement of the oxidative capacity of CO₂ fluxing, as shown in Figure 10a. We predict a major increase of 1.5 log unit in $f\text{O}_2$, which corresponds to the estimation of oxygen fugacity made by Pang et al. (2008b), and which is sufficient to bring magnetite close to the liquidus (Figure 10b) as shown by Toplis and Carroll (1995).

For a chemical composition close to that of the Emeishan basalts, the final amount of magnetite predicted by PELE modelling (Boudreau 1999) is about 6-8%. If this mineral could efficiently segregate during the crystallization, there is quite enough to form the ore bodies, whose mass is only about 1% of that of the intrusion itself. When the oxygen fugacity is around FMQ, as is normally assumed for tholeiitic magmas, the oxides crystallize late and are unlikely to accumulate efficiently to form the ore deposits. However, if the fO_2 is boosted by interaction with CO_2 -rich fluids, as described above, then the oxides will crystallize close to the liquidus and will segregate more easily. We propose, therefore, that the release of CO_2 during metamorphism of the carbonate floor rocks was instrumental in the ore-forming process.

Conclusions

(1) The Panzhihua gabbroic intrusion consists largely of plagioclase, olivine, pyroxene and magnetite cumulates whose compositions can be explained by the crystallization of magma with a composition like that of a relatively evolved Emeishan basalt.

(2) The contact aureole provided the oxidizing conditions in the magma by releasing CO_2 -rich fluids. The heating of dolostones produced low- SiO_2 brucite skarns and was responsible of a large part of the degassing.

(3) Modelling of redox equilibria in the system Fe, C, O, H, S shows that interaction with CO_2 -rich fluids increases the oxygen fugacity of the magma.

(4) Oxidizing conditions result in the early crystallization of magnetite. When magnetite crystallizes in the earliest stages, it can segregate in the liquid because of its high density. Density segregation of early-crystallized magnetite could be an explanation of ore deposits at the bottom of the gabbroic body.

Acknowledgements

We express our gratitude to Fernando Tornos, Chris Harris, and Michael Toplis for their constructive comments and their help with the preparation of the manuscript. We thank J. Gregory Shellnutt for interesting and useful discussions, Professor Yuxiao Ma for providing assistance during our fieldwork and Adeline Besnault for her assistance with the geochemical analyses. Constructive and helpful reviews were provided by Bernd Lehmann, Peter Lightfoot, Steve Prevec and an anonymous reviewer. The project was initiated during a PROCORE exchange program between France and Hong Kong Research Grants Council. Financial support for the research was obtained from the French CNRS (DyETI program).

References

- Barrat JA, Keller F, Amossé J, Taylor RN, Nesbitt RW, Hirata T (1996) Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter* 20: 133-139.
- Boudreau AE (1999) PELE - a version of the MELTS software program for the PC platform. *Computers & Geosciences* 25: 201-203.
- Burchfiel BC, Chen Z, Liu Y, Royden LH (1995) Tectonics of the Longmen Shan and adjacent regions, central China. *International Geology Review* 37: 661-735.
- Chung S-L, Jahn B-M (1995) Plume-lithosphere interaction in generation of the Emeishan flood basalts at the Permian-Triassic boundary. *Geology* 23: 889-892.
- Chung SL, Jahn BM, Wu GY, Lo CH, Cong BL (1998) The Emeishan flood basalt in SW China: A mantle plume initiation model and its connection with continental break-up and mass extinction at the Permian-Triassic boundary. *Mantle dynamics and plate interaction in East Asia: American Geophysical Union Geodynamic Series* 27: 47-58.
- Courtillot V, Jaupart C, Manighetti I, Tapponnier P, Besse J (1999) On causal links between flood basalts and continental breakup. *Earth and Planetary Science Letters* 166: 177-195.
- Dia A, Chauvel C, Bulourde M, Gérard M (2006) Eolian contribution to soils on Mount Cameroon: Isotopic and trace element records. *Chemical Geology* 226: 232-252.
- Dixon JE, Leist L, Langmuir C, Schilling JG (2002) Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt. *Nature* 420: 385-389.
- Eggins SM, Woodhead JD, Kinsley LPJ, Mortimer GE, Sylvester P, McCulloch MT, Hergt JM, Handler MR (1997) A simple method for the precise determination of ≤ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology* 134: 311-326.
- Govindaraju K, Mevelle G (1987) Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. Plenary lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2: 615-621.
- Hofmann AW (1988) Chemical differentiation of the Earth -The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 90: 297-314.
- Holloway JR (1987) Igneous fluids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 17: 211-233.
- Holness MB (1997) Geochemical self-organization of olivine-grade contact metamorphosed chert nodules in dolomite marble, Kilchrist, Skye. *Journal of Metamorphic Geology* 15: 765-775.

Iacono Marziano G, Gaillard F, Pichavant M (2007) Limestone assimilation and the origin of CO₂ emissions at the Alban Hills (Central Italy): Constraints from experimental petrology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 166: 91-105.

Kress VC, Carmichael ISE (1991) The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108: 82-92.

Liu HY (1991) Sinian strata in China (in Chinese). Science Press, Beijing, 388 pp.

Lu J, Zhang G, Zhang C, Gu G (1988) Magma type and genesis of the basic-ultrabasic layered intrusions in Panzhihua-Xichang area, Southwest China. *Chinese Journal of Geochemistry* 7: 1-18.

Ma YX, Ji XT, Li JC, Huang M, Min ZZ (2003) Mineral resources of Panzhihua, Sichuan Province, SW China. Chengdu University of Technology, Chengdu, 275 pp.

Marini JC, Chauvel C, Maury RC (2005) Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149: 216-232.

Menand T, Phillips JC (2007) Gas segregation in dykes and sills. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159: 393-408.

Newman S, Lowenstern JB (2002) VolatileCalc: a silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Computers and Geosciences* 28: 597-604.

O'Neill H, Mavrogenes JA (2002) The Sulfide Capacity and the Sulfur Content at Sulfide Saturation of Silicate Melts at 1400° C and 1 bar. *Journal of Petrology* 43: 1049-1087.

Pang KN, Li C, Zhou MF, Ripley EM (2008a) Abundant Fe-Ti oxide inclusions in olivine from the Panzhihua and Hongge layered intrusions, SW China: evidence for early saturation of Fe-Ti oxides in ferrobaltic magma. *Contrib Mineral Petrol DOI* 10.1007/s00410-008-0287-z.

Pang KN, Zhou MF, Lindsley D, Zhao D, Malpas J (2008b) Origin of Fe Ti Oxide Ores in Mafic Intrusions: Evidence from the Panzhihua Intrusion, SW China. *Journal of Petrology* 49: 295-313.

Scailliet B, Pichavant M (2005) A model of sulfur solubility for hydrous mafic melts: application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics* 48: 671-698.

Shellnutt JG, Zhou MF (2007) Permian peralkaline, peraluminous and metaluminous A-type granites in the Panxi district, SW China: Their relationship to the Emeishan mantle plume. *Chemical Geology* 243: 286-316.

Song X-Y, Zhou M-F, Hou Z-Q, Cao Z-M, Wang Y-L, Li Y (2001) Geochemical Constraints on the Mantle Source of the Upper Permian Emeishan Continental Flood Basalts, Southwestern China. *International Geology Review* 43: 213-225.

Song XY, Zhou MF, Cao ZM, Robinson PT (2004) Late Permian rifting of the South China Craton caused by the Emeishan mantle plume? 161: 773-781.

Tang HS (1984) The Panzhihua V–Ti–magnetite deposits (in Chinese). Geological Team of Sichuan Geological Survey (eds) Research Report

Tien CP (2000) The Permian of Vietnam, Laos and Cambodia and its interregional correlation. In: H. Yin, J.M. Dickins, G.R. Shi and J. Tong, Editors, *Permo-Triassic Evolution of Tethys and Western Circum-Pacific*. Elsevier, pp. 99–109.

Toplis MJ, Carroll MR (1995) An Experimental Study of the Influence of Oxygen Fugacity on Fe-Ti Oxide Stability, Phase Relations, and Mineral-Melt Equilibria in Ferro-Basaltic Systems. *Journal of Petrology* 36: 1137-1170.

Turner FJ (1965) Note on the genesis of brucite in contact metamorphism of dolomite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 11: 393-397.

Wenzel T, Baumgartner LP, Brugmann GE, Konnikov EG, Kislov EV (2002) Partial Melting and Assimilation of Dolomitic Xenoliths by Mafic Magma: the Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia). *Journal of Petrology* 43: 2049-2074.

Wignall PB (2001) Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53: 1-33.

Xu Y, Chung S-L, Jahn B-M, Wu G (2001) Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. *Lithos* 58: 145-168.

Zhou M-F, Malpas J, Song X-Y, Robinson PT, Sun M, Kennedy AK, Leshner CM, Keays RR (2002a) A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters* 196: 113-122.

Zhou MF, Robinson PT, Leshner CM, Keays RR, Zhang CJ, Malpas J (2005) Geochemistry, Petrogenesis and Metallogenesis of the Panzhihua Gabbroic Layered Intrusion and Associated Fe-Ti-V Oxide Deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology* 46: 2253-2280.

Zhou MF, Yan DP, Kennedy AK, Li YQ, Ding J (2002b) SHRIMP zircon geochronological and geochemical evidence for Neoproterozoic arc-related magmatism along the western margin of Yangtze Block, South China. *Earth and Planetary Science Letters* 196: 51-67.

Zhou M-F, Arndt NT, Malpas J, Wang CY, Kennedy AK (2008) Two magma series and associated ore deposit types in the Permian Emeishan large igneous province, SW China. *Lithos* doi:10.1016/j.lithos.2007.10.006

Chapitre 3

La formation des roches de l'auréole de contact de Panzhihua : apport des éléments traces et des données isotopiques (Sr et C, H, O).

« Il est essentiel de constater que le feu des volcans ne dénature pas ordinairement les pierres (...) qu'il ne les altère pas au point de ne pouvoir les reconnaître (...) que ce feu agit différemment que le feu de nos fourneaux. » Dolomieu (cité par Sir James Hall, 1798)

Abstract

This chapter focuses on the contact metamorphism at Panzhihua. Trace element and isotopic data (Sr, C, H, O) constrain the metamorphic processes. Most of the lithologies formed in a “closed-system” for the major and trace elements, but two types of rock have trace-element compositions that require open-system behaviour: (1) a brucite marble adjacent to the Panzhihua intrusion shows evidence of up to 20% partial melting. The trace elements in the carbonate liquid apparently equilibrated with those of the mafic magma. (2) An olivine-rich skarn (zebra-rock) shows evidence of mixing of dolerite and dolostone.

The aureole was largely decarbonated and hydrated which implies large-scale fluid flow. The isotopic data cannot trace the origin of the fluid that was responsible of the bulk hydration of the aureole.

Sommaire

<u>I. DIVERSITE DES LITHOLOGIES DANS L'AUREOLE DE CONTACT DE PANZHIHUA</u>	88
I.1. DISPOSITION DES SKARNS DANS L'AUREOLE	88
I.2. DESCRIPTION DES LITHOLOGIES	89
<u>II. HETEROGENEITE DE L'ENCAISSANT</u>	94
<u>III. TECHNIQUES ANALYTIQUES</u>	95
III.1. MESURES DES COMPOSITIONS CHIMIQUES EN ELEMENTS MAJEURS ET TRACES	95
III.2. MESURES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU STRONTIUM	95
III.3. MESURES DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES EN C, H ET O	96
<u>IV. RESULTATS</u>	97
IV.1. LES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES	97
LES ROCHES SEDIMENTAIRES NON METAMORPHISEES (PROTOLITHES)	97
LES ROCHES DE L'AUREOLE	99
IV.2. LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU STRONTIUM	99
IV.3. LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DE L'OXYGENE, DU CARBONE ET DE L'HYDROGENE	100
<u>V. INTERPRETATIONS</u>	103
V.1. LA PLUPART DES ECHANTILLONS ONT ETE FORMES DANS DES SYSTEMES FERMES VIS-A-VIS DES ELEMENTS TRACES.	103
V.2. LE MARBRE A BRUCITE EM39 : UN EXEMPLE DE FUSION PARTIELLE D'ENCAISSANT ?	104
V.3. LES ZEBRA-ROCKS, UN EXEMPLE DE MELANGE MAGMA-ENCAISSANT	106
V.4. DECARBONATATION ET CIRCULATION DE FLUIDES LORS DE L'HYDRATATION DE L'AUREOLE DE CONTACT DE PANZHIHUA	109
L'EFFET DE LA DECARBONATATION	109
L'INFILTRATION DE FLUIDES	110
ORIGINE DES FLUIDES RESPONSABLES DE L'HYDRATATION DE L'AUREOLE DE CONTACT	112
<u>CONCLUSION : UNE AUREOLE GLOBALEMENT EN SYSTEME FERME A L'EXCEPTION DES VOLATILS (CO₂ ET H₂O)</u>	115

Introduction

L'auréole de contact de Panzhihua (Chine) est principalement composée de marbre à brucite produit lors du métamorphisme d'une série composée principalement de dolomies très pures (chapitre précédent). Cependant lors de notre campagne de terrain, nous avons ciblé l'échantillonnage afin qu'il représente la diversité des roches formées lors du métamorphisme de contact des roches sédimentaires. L'étude pétrologique et géochimique de ces roches a pour but de préciser la nature des protolithes et les processus impliqués dans la formation de l'auréole de contact. Cette approche est indispensable pour mieux comprendre les mécanismes globaux pendant le métamorphisme de contact d'un encaissant carbonaté lors de la mise en place d'une intrusion basique. Dans ce chapitre nous nous demanderons si l'auréole de contact associée à l'intrusion de Panzhihua a subi une phase importante de métasomatisme, si les roches ont connu de forts échanges chimiques, ou si au contraire, l'auréole a fonctionné comme un système « fermé » à l'exception du dioxyde de carbone libéré.

I. Diversité des lithologies dans l'auréole de contact de Panzhihua

1.1. Disposition des skarns dans l'auréole

Lors de nos missions de terrain, nous avons constaté que l'auréole de contact de Panzhihua est constituée d'une zone de calcaires dolomitiques du Sinien fortement métamorphisée comprise entre le minerai de magnétite de l'intrusion basique (en position supérieure) et les grès du Sinien (en position inférieure). Cette zone d'environ 350 m d'épaisseur est relativement homogène du point de vue minéralogique : elle est essentiellement constituée de marbre à brucite. Cependant l'auréole comprend des secteurs métriques à décamétriques de marbres à grenats ou de marbres à diopsides et forstérites.

D'autre part, à proximité de l'intrusion on observe des zones complexes de roches zébrées (zebra-rocks) formées de l'alternance de couches concentriques d'olivine serpentinisées et de calcite, se développant autour de nodules sombres riches en silicium, aluminium et fer. Très localement, un dernier type de skarn (EM93) riche en grenat et épidote et très pauvre en carbonate a également été échantillonné.

La Figure 1 représente la disposition des roches de l'auréole dans une colonne synthétique. L'objectif de ce chapitre sera d'expliquer comment se forme chacun des types de roche en utilisant leurs compositions en éléments traces et leurs compositions isotopiques.

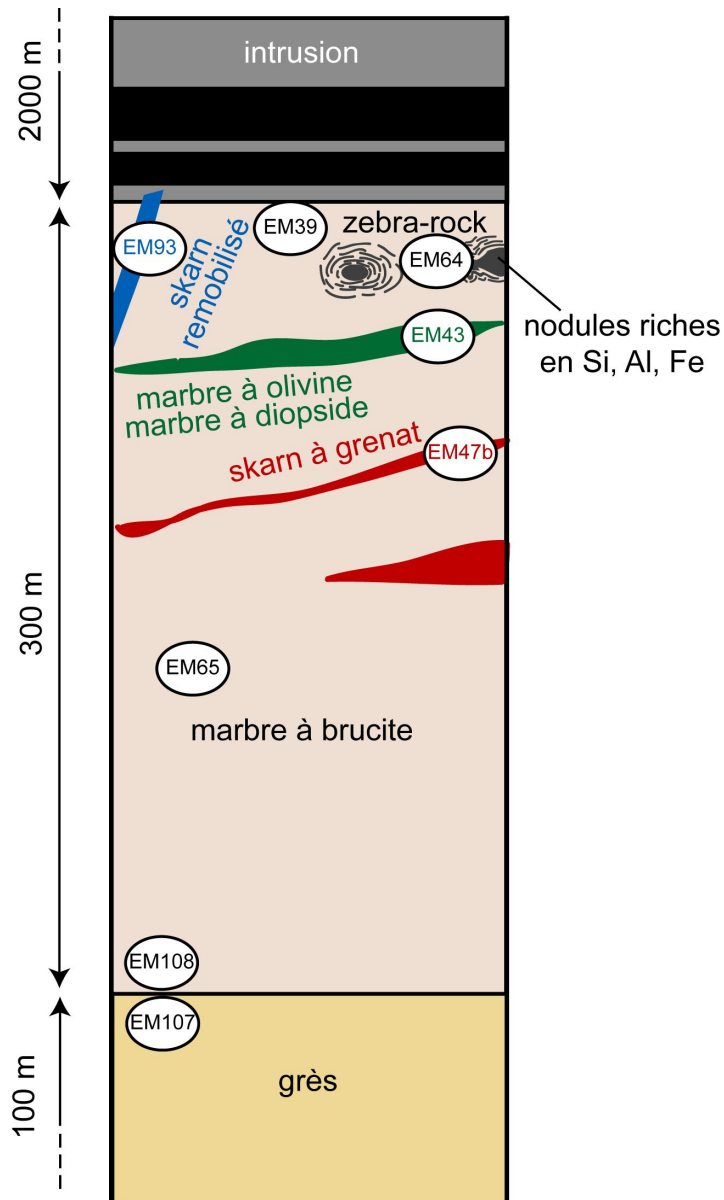


Figure 1 Colonne synthétique de la disposition des marbres et skarns dans l'auréole de contact de Panzhihua

1.2. Description des lithologies

Les compositions minéralogiques des roches de l'auréole ont été estimées au microscope polarisant. La plupart ont été présentées dans le chapitre 2. Un bilan synthétique des compositions minéralogiques de tous les échantillons est proposé dans l'annexe 1. La Figure 2 présente la localisation des échantillons.

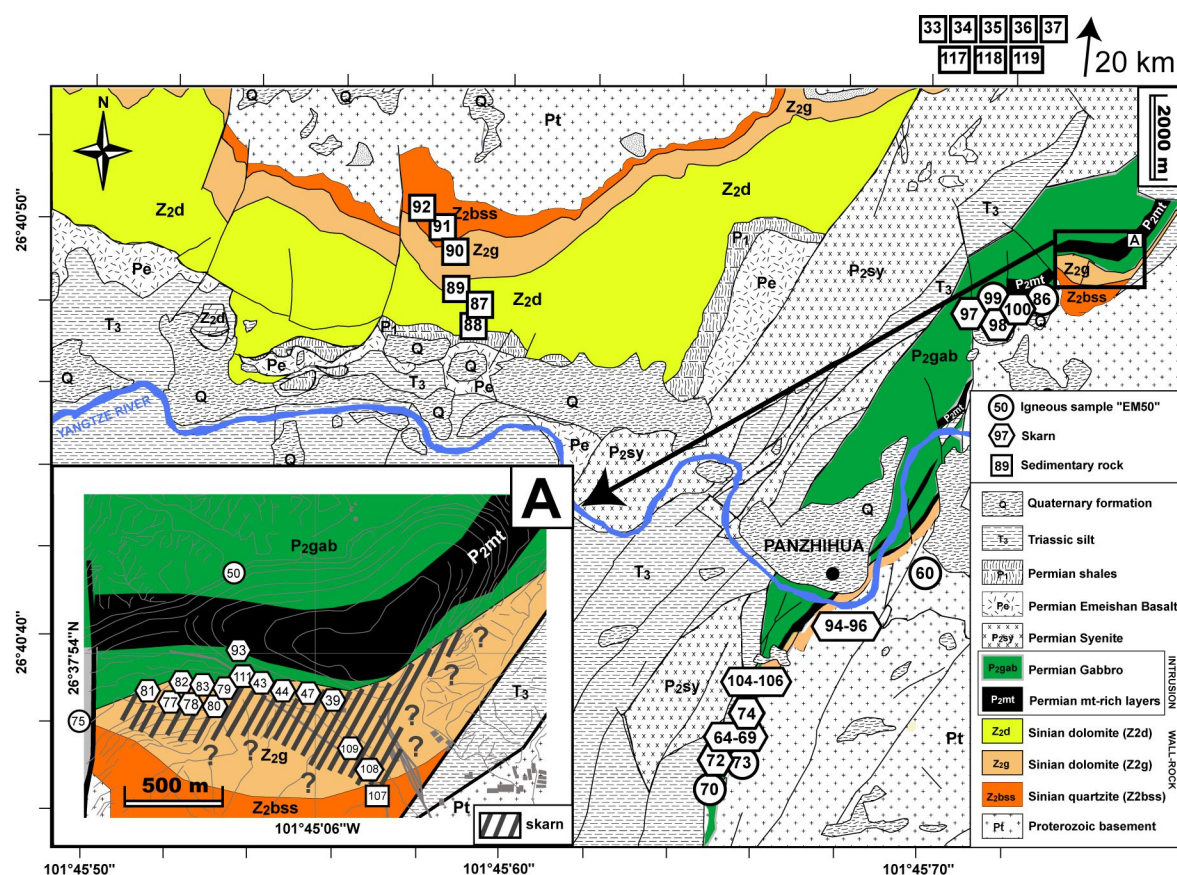


Figure 2 Carte géologique simplifiée de l'intrusion de Panzhihua et de son encaissant. Modifiée d'après Tang (1984) and Zhou et al. (2005).

Les marbres à brucite (ex : EM39, EM65, EM108)

Les marbres à brucite ont une composition minéralogique extrêmement simple avec uniquement 2 phases qui représentent plus de 98% des échantillons EM39 et EM65 (Figure 4a et b). Ces marbres de couleur gris clair, sont constitués de calcite (~57%) et de brucite (~41%). Sur le terrain, ces marbres sont rencontrés depuis le contact immédiat de l'intrusion et jusqu'à la limite la plus distale de l'auréole à environ 300 m, au contact des grès. Le marbre à brucite EM39 a été échantillonné à moins de 10 mètres de l'intrusion. Le marbre à brucite EM108 a été échantillonné à proximité du contact avec les grès à environ 300 m de l'intrusion. Il contient plus de silice (15.62 wt% SiO₂).

Aucun des marbres à brucite ne présente de litage et tous sont parfaitement isotropes. Leur texture témoigne d'une recristallisation totale et la plupart des minéraux ont une taille de l'ordre de 0.5 mm. La brucite, minéral plutôt fibreux, apparaît sur les lames minces dans des secteurs relativement prismatiques qui pourraient être des fantômes de périclase. Dans ce cas, les marbres à brucite auraient été formés en deux phases : (1) décarbonatation de la dolomite en périclase et calcite, associée à une libération de CO₂ et (2) hydratation du périclase en brucite.

Les grès (ex : EM107)

Dans le secteur étudié (voir Figure 2), à 300 m du contact, l'auréole métamorphique change brusquement de lithologie. Les calcaires

dolomitiques du Dengying métamorphisés laissent place aux grès du Doushantuo. Du point de vue de la texture, les grès situés à proximité de l'intrusion sont totalement recristallisés. Ces grès sont parfois nommés « quartzites » dans la littérature du fait de leur abondance en quartz et de la recristallisation (Figure 4c).

La taille des grains de quartz est comprise entre 0.15 et 0.25 mm. Il est très difficile de juger du degré de métamorphisme de grès très purs comme ceux rencontrés dans l'auréole de contact de Panzhihua car le système chimique est très « pauvre » (silice exclusivement) et interdit la formation de minéraux témoins du métamorphisme de contact.

Les marbres à grenat (ex : EM47b)

Les marbres à grenats affleurent sur des zones décamétriques relativement stratiformes. Au sein des échantillons, les grenats sont souvent regroupés en veines. Ils sont associés à de l'épidote et de la phlogopite dans le cas de l'échantillon EM47b.

Les marbres à diopside et forstérite (ex : EM43a, EM57)

Très localement (échelle métrique), l'auréole de contact présente des marbres à diopside, et des marbres à forstérite très purs. Ces marbres sont très clairs, totalement recristallisés et isotropes. Les diopsides et les forstérites sont généralement situés aux joints de grains de la calcite (Figure 4f). Ces échantillons témoignent de températures supérieures à ~450 et ~500°C qui permettent les formations respectives du diopside et de la forstérite à partir de la dolomie et d'une source de silice (quartz ou calcédoine).

Les zebra-rocks (ex : EM64)

Les roches zébrées sont probablement les roches les plus étonnantes de l'auréole de contact de Panzhihua. Leurs affleurements, tous situés à proximité du contact avec l'intrusion (quelques dizaines de mètres), sont spectaculaires. Elles forment des structures concentriques zébrées noires et blanches (à l'origine de leur nom) autour d'un « cœur » sombre. La structure zébrée de l'échantillon EM64 rappelle en tout point les structures observées par Holness (1997; 2000) dans l'auréole de contact du granite tertiaire de Beinn an Dubhaich sur l'île de Skye (Figure 3). Ce type d'organisation est interprété comme résultat de métasomatisme par infiltration localisée de fluides magmatiques. Un processus complexe d'auto-organisation synchrone à la croissance des cristaux a entraîné la formation de couches de silicates (olivine/serpentine) et de calcite parallèles aux bordures du dyke (Holness 2000).

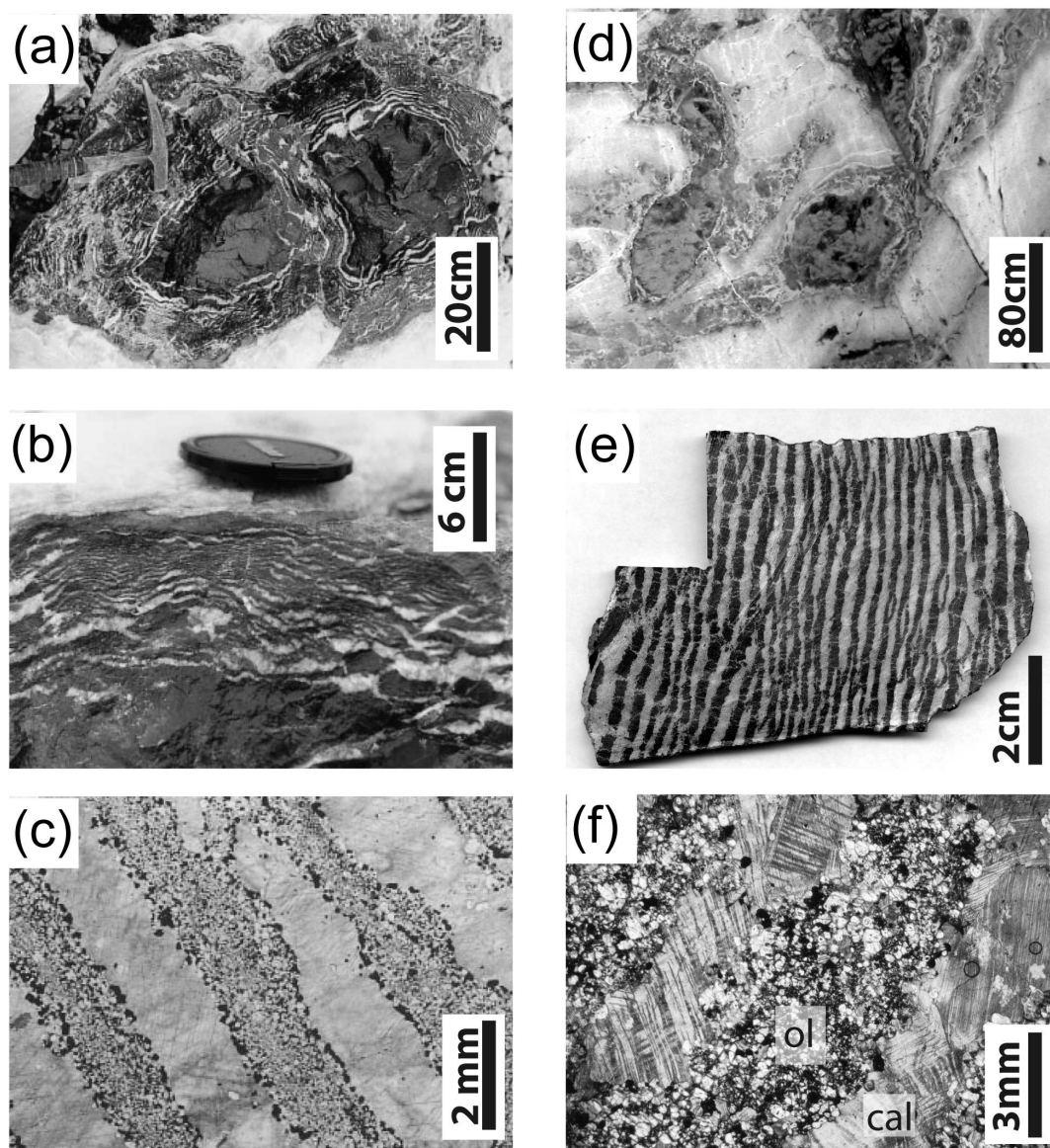


Figure 3 Comparaison de roches zébrées observées dans l'auréole de contact de Beinn an Dubhaich (Holness, 1997, 2000) (a), (b), (c) avec des roches zébrées observées dans l'auréole de contact de Panzhihua (d),(e),(f).

Nous avons échantillonné à la fois le cœur des roches zébrées (échantillon EM86) et les roches zébrées elles-mêmes (échantillon EM64). La forte altération subie par le cœur des roches zébrées rend difficile toute identification minéralogique au microscope.

Les roches zébrées sont quant à elles constituées d'une alternance de zébrures blanches de calcite recristallisée, et de zébrures noires de serpentine (Figure 3, Figure 4e). Ces deux minéraux forment les phases majoritaires avec environ 56% de calcite et 39% de serpentine. On note cependant la présence significative (~1%) de spinel et d'oxydes.

Le skarn de remplacement (EM93)

Ce skarn affleure sous forme de veine qui recoupe perpendiculairement le contact magmatique dans la mine de magnétite de Zujiabaobao (localisation dans la Figure 2). Il est composé de clinozoïsite, de prehnite et d'hydrogrossulaire et de rares calcites. La plupart des minéraux sont identifiables macroscopiquement grâce à leur taille submillimétrique. Du fait de sa présence dans une veine et d'arguments géométriques, nous interprétons cette roche comme un skarn remobilisé tardif.

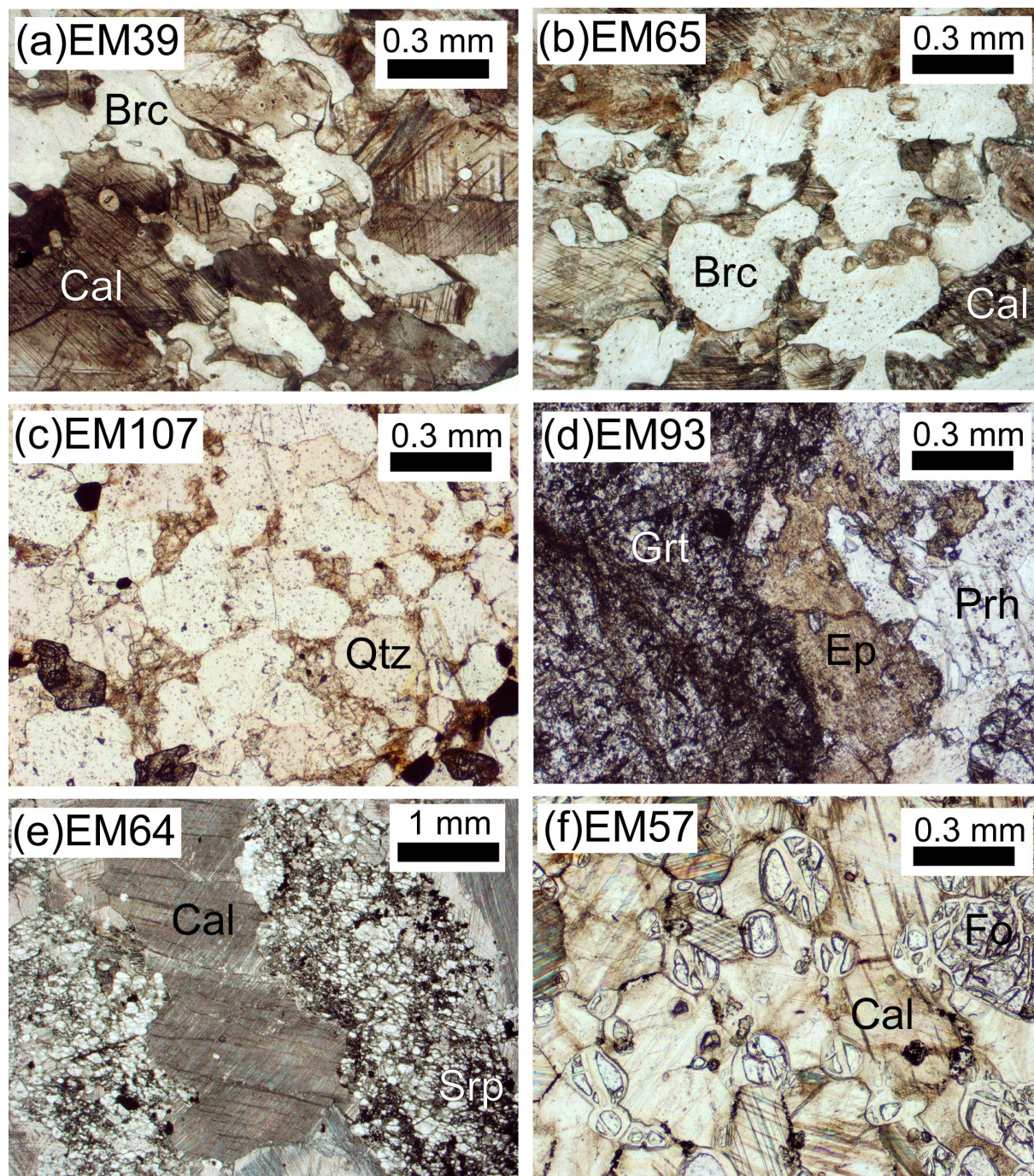


Figure 4 Photographies au microscope polarisant des roches de l'auréole : (a) du marbre à brucite EM39, (b) du marbre à brucite EM65, (c) du grès ("quartzite") EM107, (d) du skarn remobilisé EM93, (e) de zebra-rock EM64, et (f) de marbre à forstérite (EM57). Brc = brucite ; Cal = calcite ; Fo = forstérite ; Ep = épidote ; Grt = grenat ; Prh = prehnite ; Qtz = quartz ; Srp = serpentine.

II. Hétérogénéité de l'encaissant

Les dolomies (ex : EM34, EM36)

Les sédiments directement au contact inférieur de l'intrusion appartiennent à la formation Dengying. Cette formation, épaisse d'environ 800 m dans la région de Panzhihua, est essentiellement constituée de dolomies. Certaines sont très homogènes (Figure 5a) tandis que d'autres présentent des oolithes, des structures crénelées de voiles algaires (Figure 5b) ou encore des spéléothèmes. Nous avons pu l'échantillonner à plusieurs kilomètres de l'intrusion dans deux sites (voir localisation des échantillons dans la Figure 2): l'un à proximité du barrage d'Ertan (20 km au nord de l'intrusion) et l'autre au bord d'une route à 15 km au nord-ouest de l'intrusion. La plupart des dolomies échantillonnées sont très pures et ne contiennent pas de silicates, cependant un échantillon (EM91) présente une proportion significative (~15%) de quartz et silice amorphe.

Les niveaux marneux (EM90)

Au sein des dolomies de la formation Dengying, nous avons relevé quelques niveaux marneux. Un exemple est l'échantillon EM90 (Figure 5c) qui est composé d'argiles et de quelques feldspaths potassiques.

Le grès (EM92)

En dessous des dolomies du Dengying se trouvent les grès très purs du Doushantuo (>90% quartz) présentés dans la Figure 5d.

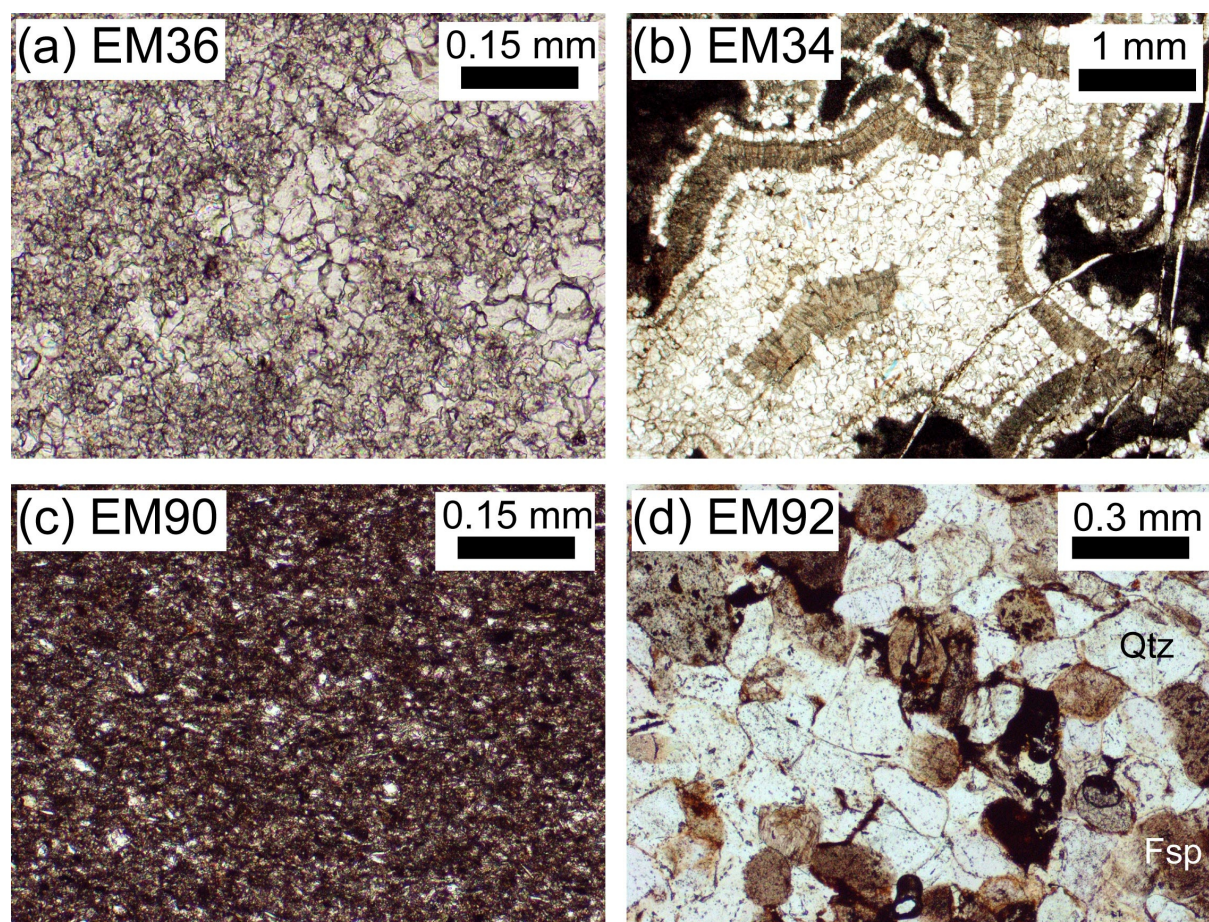


Figure 5 Photographies au microscope polarisant (a) de dolomie du Dengying classique, (b) de dolomie présentant des structures crénelées (voile algaire), (c) de marne, (d) de grès du Doushantuo.

III. Techniques analytiques

III.1. Mesures des compositions chimiques en éléments majeurs et traces

Les compositions en éléments majeurs ont été mesurées au CRPG de Nancy avec un ICP-AES Jobin-Yvon JY70, après préparation des échantillons pour fusion au LiBO_2 . Les compositions en éléments traces ont été mesurées au LGCA de Grenoble. Après broyage des échantillons en poudre ($<80 \mu\text{m}$) dans un mortier en agate, les échantillons ont été placés en bombe dans un mélange HF-HNO_3 (4:1) à 150°C pendant 7 jours. La procédure suivie pour l'analyse des compositions chimiques en éléments traces est identique à celle suivie pour les skarns de Panzhihua (Chapitre 2 et Ganino et al. (2008)). Elle est détaillée en annexe.

III.2. Mesures des rapports isotopiques du strontium

Nous avons mesuré la composition isotopique du strontium de six échantillons de l'auréole de contact et de quatre roches d'encaissant non métamorphisé. Avant toute analyse de composition isotopique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), il est nécessaire de purifier le strontium. L'isolement du Sr a été réalisé par chromatographie sur résines échangeuses d'ions, au LGCA à Grenoble. Une

première étape m'a permis d'isoler le Sr et les terres rares de la matrice et des autres éléments. Pour cela j'ai utilisé une colonne de 2 mL de résine AG50W-X8, 200-400 mesh. La deuxième étape de séparation consiste à purifier le strontium en l'isolant de la matrice de l'échantillon et du Rb dont un isotope (^{87}Rb) est susceptible d'interférer lors de la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. J'ai effectué cette séparation grâce à des colonnes de 100 μL de résine Sr-Spec. Le protocole est détaillé en annexe. Les masses de Sr des blancs de chimie sont inférieures aux limites de détection de l'ICPMS (<20pg). Elles sont négligeables par rapport aux masses de Sr des échantillons pour lesquels nous avons mesuré le rapport isotopique (plusieurs centaines de ng).

Les mesures ont ensuite été réalisées au Laboratoire de Géochimie Isotopique (GIS) de Nîmes sur un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) triton T1 de Thermo-Finnigan. J'ai effectué les dépôts sur des filaments de Re préalablement dégazés thermiquement. Lors des mesures, le standard utilisé est le NBS987.

Les rapports isotopiques ont ensuite été corrigés en prenant en compte la différence entre la valeur moyenne mesurée pour le standard NBS987 et celle généralement admise. Une correction d'âge (264 Ma) est ensuite appliquée en calculant, à partir des concentrations actuelles en Rb et Sr, la quantité de ^{87}Sr formée depuis la mise en place de l'intrusion il y a 264 Ma. Cette correction permet de décrire le système tel qu'il existait lors de la mise en place de l'intrusion et de comprendre les processus ayant eu lieu pendant la formation de l'auréole de contact. Les valeurs mesurées et corrigées sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 Rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré, corrigé et rapporté à l'âge (avec $\lambda=1.42 \cdot 10^{-11}$).

type de roche	n° échantillon	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mesuré}}$	$2\sigma_m$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{corrigé}}$	Sr (ppm)	Rb (ppm)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{263\text{Ma}}$
dolomie	EM36	0.708327	± 8	0.708304	28.3	<D.L.	0.708304
dolomie	EM34	0.708329	± 13	0.708306	34.7	<D.L.	0.708306
marne	EM90	0.736018	± 5	0.735995	138	115	0.727018
grès	EM92	0.746876	± 7	0.746852	41.6	60.2	0.731255
skarn	EM93	0.706581	± 9	0.706559	120	1.37	0.706435
marbre à diopside et olivine	EM43	0.714883	± 8	0.714860	173	<D.L.	0.714860
zebra-rock	EM64	0.705163	± 6	0.705141	195	0.378	0.705120
zebra-rock	EM64dup	0.705045	± 7	0.705022	194	0.421	0.704999
marbre à diopside et olivine	EM42	0.711600	± 6	0.711577	173	<D.L.	0.711577
marbre à olivine	EM41	0.707838	± 10	0.707815	173	<D.L.	0.707815
marbre à brucite	EM39	0.707727	± 9	0.707704	173	<D.L.	0.707704
standard	NBS987	0.710273	± 4				
standard	NBS987	0.710271	± 3				
standard	NBS987	0.710274	± 3				

III.3. Mesures des compositions isotopiques en C, H et O

Nous avons mesuré la composition isotopique en oxygène de 5 échantillons de l'auréole de contact, de 6 échantillons de son protolithe et d'un échantillon de gabbro.

Les compositions isotopiques de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène ont été mesurées à l'Université du Cap (Afrique du Sud) par Chris Harris qui a collaboré à notre projet.

Pour les silicates, les mesures ont été effectuées grâce à une ligne conventionnelle utilisant du ClF_3 . Pour les carbonates, l'extraction du CO_2 a été réalisée avec de l'acide phosphorique à 100%. Le rendement en CO_2 a été déterminé en mesurant la pression de gaz produit. Tous les échantillons ont été conservés dans des tubes de verre scellés avec une torche à l'oxypropylène. Les rapports isotopiques ont ensuite été mesurés avec un spectromètre de masse dual-inlet Finnigan MAT DeltaXP situé au département d'archéologie de l'Université du Cap (Afrique du Sud). Ils sont exprimés en unité « delta », par rapport à un matériel de référence : l'océan mondial moyen (SMOW) et calculés selon la formule :

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{référence}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{référence}}} \times 1000$$

Le matériel utilisé comme référence dans le cas des isotopes du carbone est le PDB (PeeDee Belemnite). Une conversion simple existe si l'on souhaite convertir les compositions $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ sur l'échelle PDB :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 30.91) / 1.03091$$

Le standard interne utilisé pour convertir les compositions isotopiques de l'oxygène des silicates sur l'échelle SMOW est NBS28. Le standard interne CTMP a été utilisé pour convertir les compositions isotopiques de l'hydrogène dans les silicates sur l'échelle SMOW.

Enfin, dans le cas des carbonates, le standard interne NM (Namaqual Marble ~750 Ma) a été utilisé pour convertir la composition isotopique de l'oxygène à l'échelle SMOW et la composition isotopique du carbone à l'échelle PDB. La procédure analytique est décrite en détail dans l'article récent de Fagereng et al. (2008).

IV. Résultats

IV.1. Les éléments majeurs et traces

Les teneurs en éléments majeurs et en éléments traces des roches analysées sont présentées dans le tableau 2 du deuxième chapitre de ce manuscrit.

Les roches sédimentaires non métamorphisées (protolithes)

Les dolomies du Dengying sont extrêmement pauvres en éléments traces (0.1 fois le manteau primitif) à l'exception de l'uranium, du plomb et du strontium pour lesquels les concentrations dépassent largement celles du manteau primitif (Hofmann 1988). Le spectre multiéléments des dolomies montre donc trois pics (Figure 6).

Les marnes (EM90) contenues au sein des dolomies ont d'assez fortes teneurs en terres rares. Leur spectre multiéléments a une faible pente négative, avec une légère anomalie négative en strontium et une légère anomalie positive en plomb (Figure 6). Ce spectre est très semblable à celui des grès du Doushantuo (EM92) qui lui est parfaitement parallèle, mais avec des valeurs légèrement plus faibles (Figure 6).

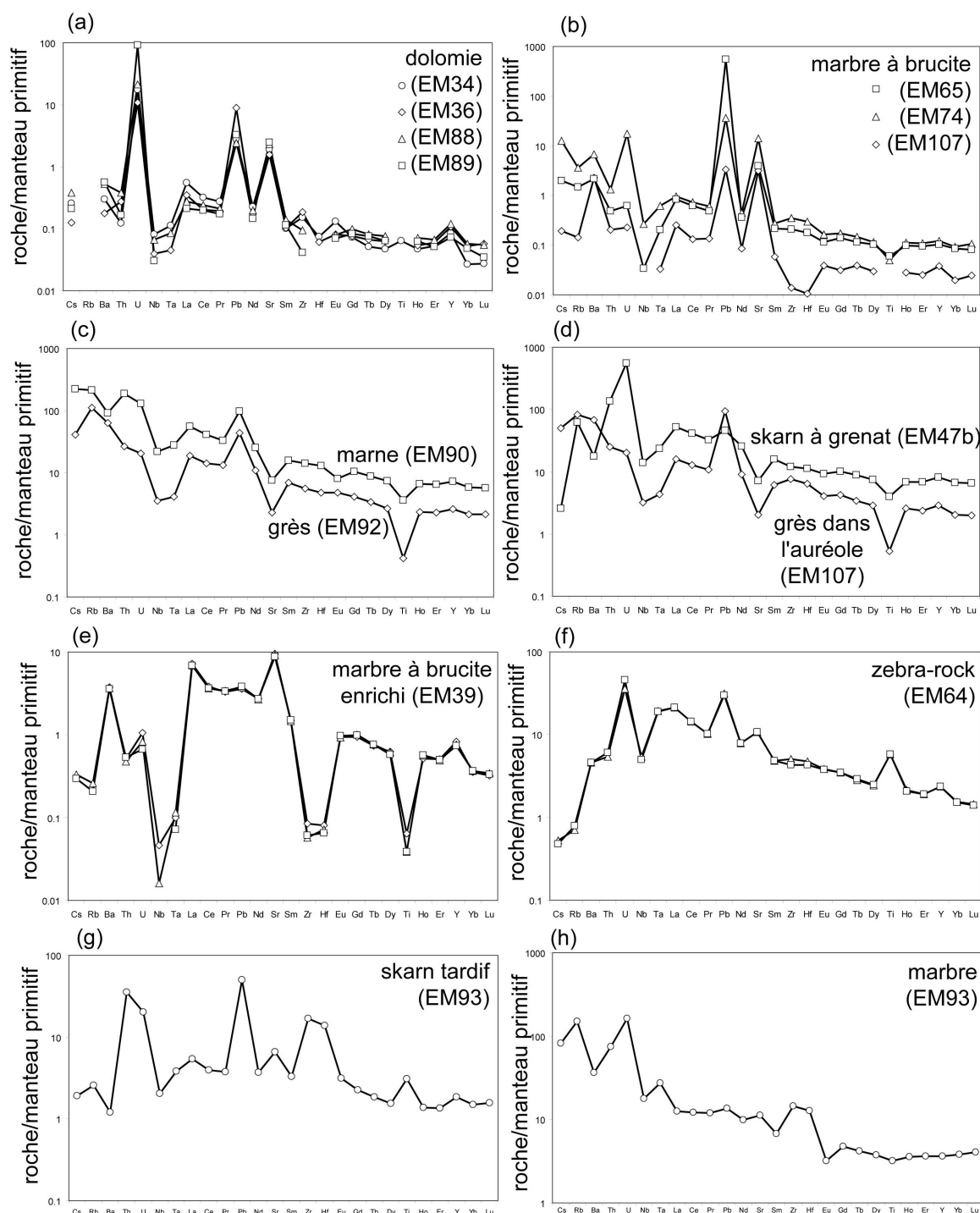


Figure 6 Spectres multiéléments de (a) calcaires dolomitiques du Sinian échantillonnés loin de l'intrusion, (b) marbres à brucite, (c) grès et marne échantillonnés loin de l'intrusion, (d) skarn à grenats et grès de l'auréole de contact, (e) marbre à brucite "enrichi" EM39, (f) zebra-rock, (g) Skarn remobilisé EM93. Les valeurs sont normalisées au manteau primitif (Hofmann 1988).

Les roches de l'auréole

Quatre marbres à brucite ont été analysés (EM39, EM65, EM74 et EM108). Trois d'entre eux (EM65, EM74 et EM108) montrent des spectres comparables, avec de faibles concentrations en éléments traces à l'exception de l'uranium, du plomb et du strontium (Figure 6). Cette composition n'est pas sans rappeler celle des calcaires dolomitiques desquels ils dérivent. Le dernier marbre à brucite (EM39) a une composition en éléments traces totalement différente. Il présente des teneurs élevées en éléments traces à l'exception des High Field Strength Elements (HFSE = Zr-Hf et Nb-Ta) et du titane (Figure 6). Nous avons répété trois fois l'analyse de cet échantillon. La reproductibilité des mesures est très bonne (Figure 6).

L'échantillon EM107 correspond à un grès situé à 350 m du contact avec l'intrusion. Ce grès a une composition en éléments traces totalement semblable à celle du grès (EM92) échantillonné à distance de l'intrusion. Seule la concentration en plomb est légèrement différente (7.74 ppm dans le grès distant de l'intrusion contre 16.4 ppm dans le grès situé à 350 m du contact).

Le skarn à grenat EM47b est assez riche en éléments traces. Son spectre de terres rares a une pente négative et il possède une anomalie positive en plomb et une anomalie négative en strontium (Figure 6). La composition isotopique du skarn à grenat EM47b est en tout point comparable à celle de l'échantillon de marne (EM90).

Dans le cas du marbre à diopside EM43, il est très difficile d'interpréter la composition mesurée en éléments traces car cet échantillon est très hétérogène. Il s'agit en fait d'un assemblage de deux roches différentes : un marbre à diopside assez pur et une veine centimétrique de chlorite, phogopite et quartz qui témoigne d'une circulation tardive de fluide. La composition mesurée est une moyenne de ces deux roches.

Les zebra-rocks ont des concentrations assez élevées en éléments traces. Leur spectre multiélément présente une légère pente négative avec quatre pics liés à des anomalies positives en U, Pb, Sr et Ti (Figure 6). Leur « cœur » (nodule autour duquel elles sont développées) présente de fortes teneurs en terres rares (~10 à 100 fois le manteau primitif). Le spectre multiélément montre une légère pente négative avec toutefois deux anomalies très négatives en Pb et Sr.

IV.2. Les compositions isotopiques du strontium

Les compositions isotopiques du strontium mesurées et corrigées ont été présentées dans le Tableau 1.

La Figure 7 présente les compositions isotopiques en strontium en fonction de l'inverse de la teneur en strontium. Dans une telle figure, les mélanges ne sont pas représentés par des hyperboles mais par des droites. J'ai choisi de représenter par des boîtes les gammes de valeurs possibles pour les dolomies en prenant en compte l'ensemble des teneurs en Sr mesurées (4 analyses) et pas uniquement les teneurs des roches pour lesquelles nous avons mesuré le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Sur cette figure j'ai également placé 77 compositions de basalte d'Emeishan d'après Chung et Jahn (1995), Xu et al. (2001), Xiao et al. (2004), Zhou et al. (2006), Zhang et al. (2006) et Wang et al. (2007), référencées dans la base de données georoc (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>).

Les trois types de protolithes (dolomie, marne et grès) ont des compositions très différentes : les dolomies ont de très faibles teneurs en strontium et un rapport isotopique $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t \sim 0.708$ tandis que le grès a une teneur en Sr légèrement plus élevée et une composition isotopique très différente $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t \sim 0.731$. Enfin, l'échantillon de marne que nous avons analysé présente une forte concentration en strontium et un rapport isotopique également très radiogénique $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t \sim 0.727$.

Les gabbros de l'intrusion de Panzhihua ont une composition isotopique très homogène $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t \sim 0.704$ et une teneur en strontium assez élevée sauf dans le minerai (>10 ppm Sr d'après Zhou et al. (2005)).

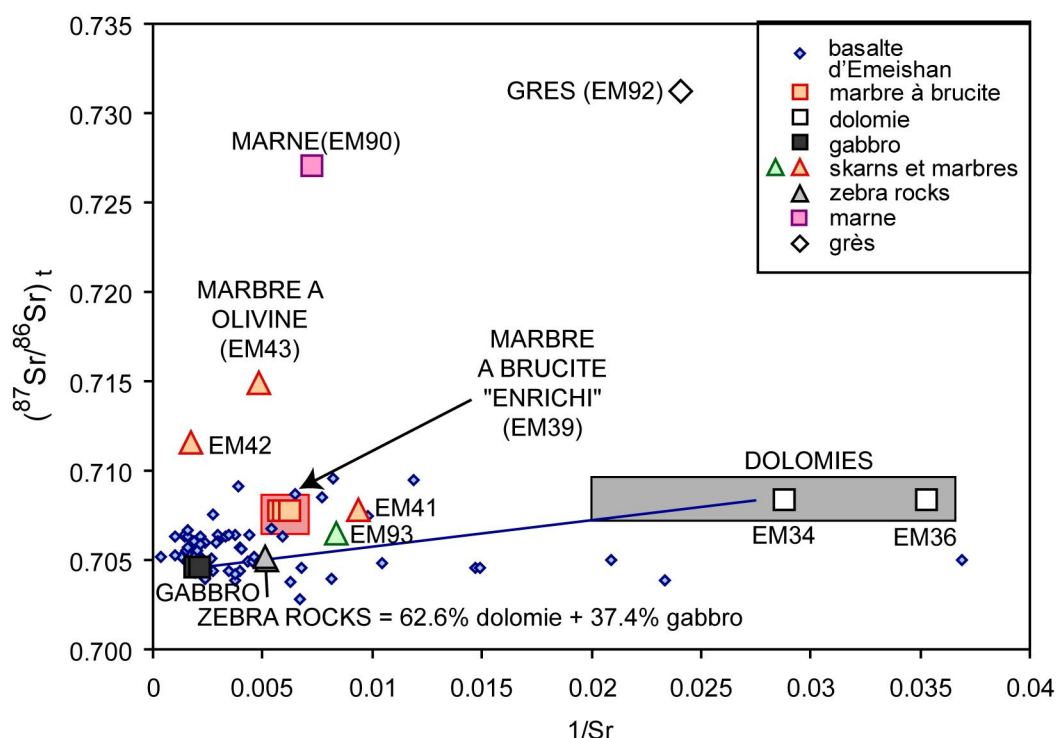


Figure 7 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{t=263\text{Ma}}$ en fonction de $1/\text{Sr}$ (ppm) dans des échantillons de l'auréole de contact de Panzhihua, du protolithe et de l'intrusion.

Les roches de l'auréole ont toutes des teneurs en strontium relativement élevées comparables à celles des gabbros et des marnes. Leurs rapports isotopiques sont très variés : depuis ~ 0.705 pour les zebra-rocks et jusqu'à ~ 0.715 pour le marbre à olivine (EM43).

IV.3. Les compositions isotopiques de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène

Le Tableau 2 présente les compositions isotopiques de carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène mesurées pour quelques roches de l'auréole de contact, de l'encaissant non métamorphisé et de l'intrusion.

Tableau 2 Compositions isotopiques de l'oxygène, carbone et de l'hydrogène de roches et de minéraux séparés de l'intrusion de Panzihua et de son encaissant.

		$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	%cc	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$	%H ₂ O
Roche totale						
EM34	dolomie	25.2	1.1	99.1		
EM88	dolomie	24.6	1.6	104.0		
EM89	dolomie	28.6	4.7	102.7		
EM91	dolomie siliceuse	24.6	-1.1	66.4		
EM90	marne	18.6	-11.8	21.1		
EM92	grès	13.2				
EM39	marbre à brucite	15.0	-0.2	62.8	-70	10.2
EM39dup	marbre à brucite	16.4	-0.7	67.0		
EM47a	marbre à grenat	16.1	-9.6	39.4		
EM47b	marbre à grenat	16.8	-9.3	11.8		
EM86	cœur de zebra-rock	22.0			(large err.) -53	0.3
EM64	zebra-rock	18.5	-2.8	36.2		
EM64	zebra-rock	19.6	0.1	34.2	-110	7.5
EM93	skarn remobilisé	9.0			-65	0.8
EM50	gabbro	5.0				
EM50dup	gabbro	5.2				
EM81	gabbro	6.0				
EM81dup	gabbro	5.7				
Minéraux séparés						
mt (EM81)	magnétite	3.1				
plag (EM81)	plagioclase	7.4				
<2.9 (EM81)	fraction avec d<2.9	7.7				
>3.3 (EM81)	fraction avec d>3.3	6.1				
calcite (EM64)	calcite	20.3	-0.2	81.8		
calcite (EM64)	calcite	20.6	-0.7	50.5		
calcite (EM64)	calcite	20.8	-0.3	57.6		
calcite (EM64)	calcite	21.3	1.3	56.4		

Les gabbros ont un $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ assez faible (+5 à +6) tandis que les dolomies ont des valeurs beaucoup plus élevées (~+25), typiques des marbres. Les marbres à brucite et les autres roches de l'auréole de contact ont un $\delta^{18}\text{O}$ beaucoup plus faible que les dolomies ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 15$ à 18). La zebra-rock a une composition intermédiaire entre celle des dolomies et celle du gabbro. Elle se situe de nouveau sur l'hyperbole de mélange dolomie-gabbro (Figure 8).

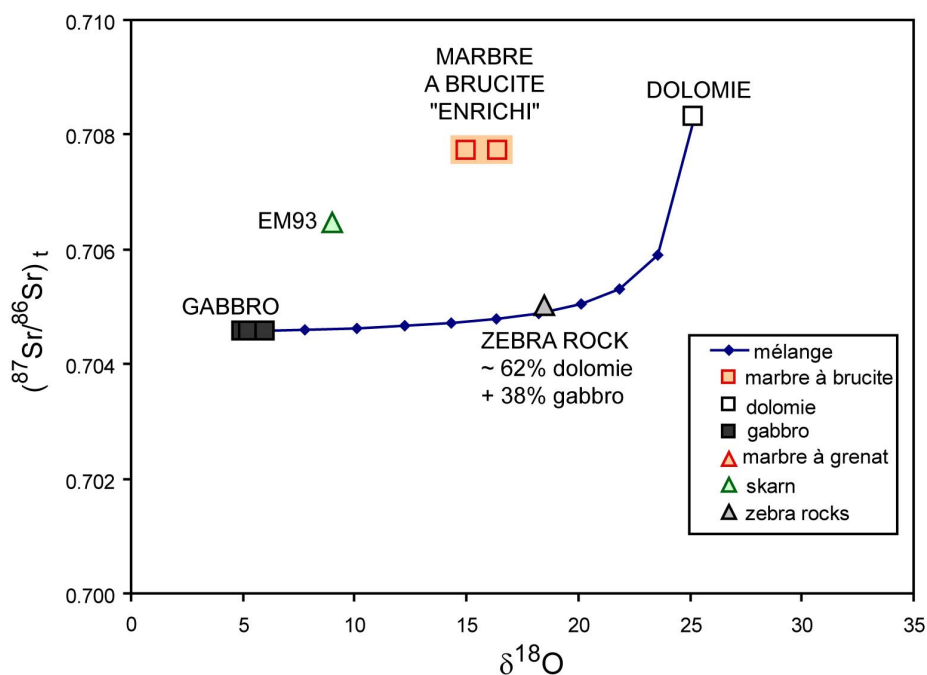


Figure 8 Composition isotopique du strontium en fonction de la composition isotopique de l'oxygène du gabbro de Panzhihua, de la dolomie encaissant et de roches de l'auréole de contact.

Les compositions isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) ont une distribution nettement bimodale : un ensemble de roches (dolomies, marbres à brucite et zebra-rocks) a un $\delta^{13}\text{C}$ proche de 0 (entre -3 et +5). Un second ensemble de roches (marne, et skarns à grenats) possède un $\delta^{13}\text{C}$ bien plus négatif (entre -12 et -9) qui signe généralement la présence de matière organique (Figure 9). La présence de matière organique dans les marnes du Sinien n'est pas étonnante lorsqu'on sait que le bassin du Sichuan possède des réserves de gaz naturel dans les niveaux du Protérozoïque (Wei et al. in press).

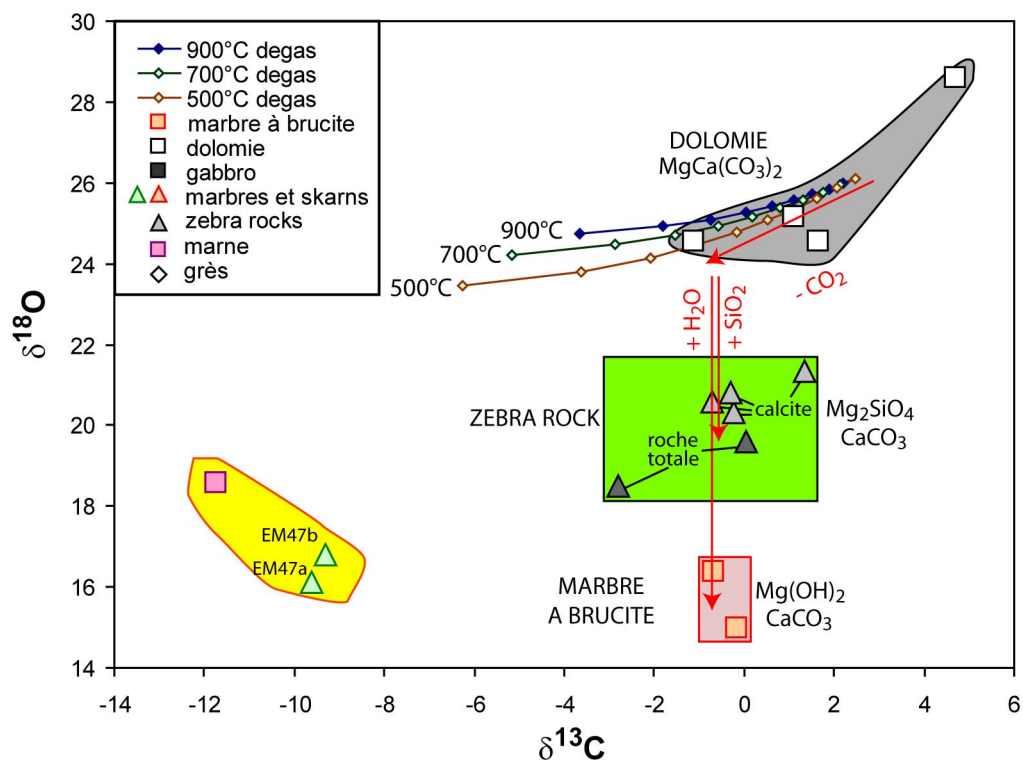


Figure 9 Composition isotopique de l'oxygène en fonction de la composition isotopique de l'hydrogène de quelques échantillons de l'auréole de contact de Panzhihua et de l'encaissant non-métamorphisé. Des modèles de décarbonatation de la dolomie à 500; 700 et 900°C sont également représentés.

Quelques compositions isotopiques de l'hydrogène ont été mesurées (dans les roches EM39, EM47b, EM64 et EM93). Tous les δD_{SMOW} sont très largement négatifs et sont compris entre -53 et -110. Nous interpréterons ces valeurs dans la suite du manuscrit.

V. Interprétations

V.1. La plupart des échantillons ont été formés dans des systèmes fermés vis-à-vis des éléments traces.

Les grès, le skarn à grenat, et la majorité des marbres à brucite (EM65, EM74 et EM108) ont des compositions très proches de leurs protolithes respectifs, les grès du Doushantuo, les marnes du Dengying et les dolomies du Dengying. Ces roches ont formé des systèmes fermés vis-à-vis des éléments traces lors du métamorphisme de contact.

La Figure 10 présente la composition en éléments majeurs et en éléments traces du marbre à brucite en fonction de la dolomie (a), du grès dans l'auréole en fonction du grès hors auréole (b) et du skarn à grenats en fonction de la marne (c). On constate un alignement presque parfait qui atteste de la faible mobilité des éléments chimiques lors du métamorphisme de contact des échantillons EM65, EM107 et EM47b.

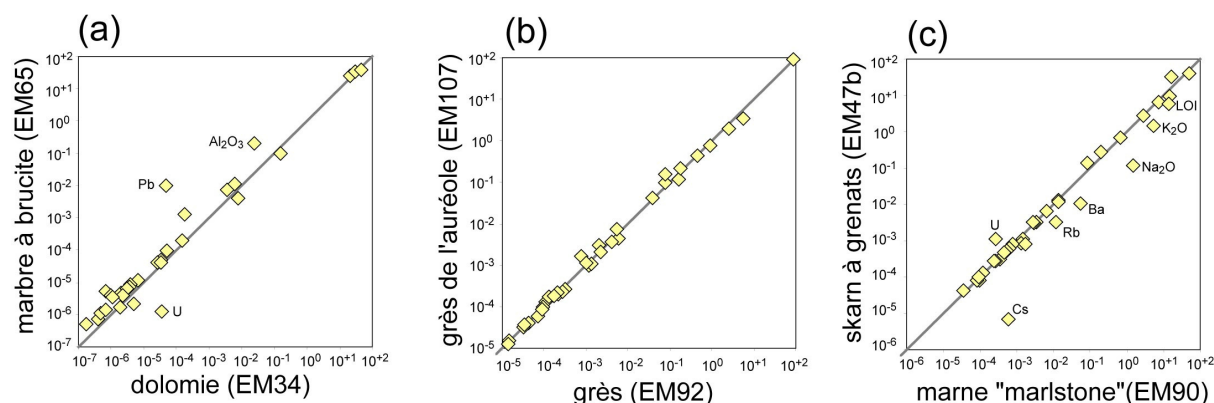


Figure 10 Composition en éléments majeurs et traces (en wt%) de trois roches de l'auréole en fonction de la composition de trois roches de l'encaissant. La droite 1:1 est représentée. L'alignement montre que les compositions des roches de l'auréole sont fidèles aux compositions de leurs protolithes.

Les compositions en éléments traces du marbre à brucite EM39 et des zebra-rocks (EM64) n'ont pas d'équivalent connu dans les protolithes. On peut imaginer (1) que ces roches dérivent d'un protolithe différent de ceux échantillonnés ou (2) qu'elles ont subi des processus de métasomatisme concentrant et fractionnant les éléments traces.

V.2. Le marbre à brucite EM39 : un exemple de fusion partielle d'encaissant ?

D'un point de vue minéralogique et du point de vue de sa composition en éléments majeurs, le marbre à brucite EM39, échantillonné au contact immédiat de l'intrusion, est totalement identique aux autres marbres à brucite. Il est donc probable que ce marbre dérive, comme les autres, du métamorphisme de contact de dolomie du Dengying. Ses concentrations en éléments traces, à l'exception de celles de High Field Strength Elements (HFSE), sont pourtant bien plus élevées que celles des dolomies et des autres marbres à brucite. On propose que ce marbre ait été enrichi en éléments traces à l'exception des HFSE et du plomb (Figure 6).

Dans leurs travaux expérimentaux, portant sur les carbonatites, Veksler et al. (1998) ont montré que les coefficients de partage des éléments traces entre un liquide carbonaté et un liquide silicaté sont très faibles pour les HFSE (Figure 11). Ces résultats suggèrent qu'un liquide carbonaté très pauvre en éléments traces peut être enrichi en tous les éléments traces, sauf les HFSE, au contact d'un liquide silicaté bien plus riche en éléments traces.

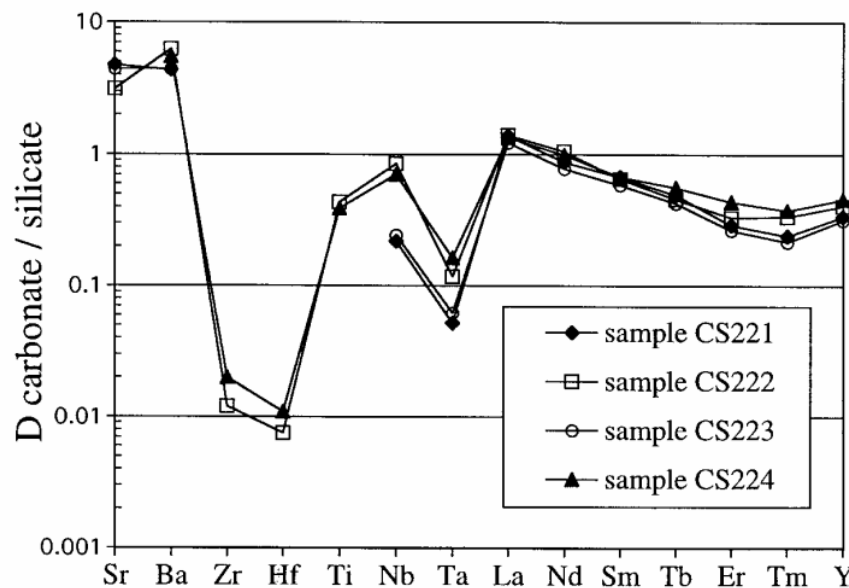


Figure 11 Coefficients de partage de quelques éléments traces entre un liquide carbonaté et un liquide silicaté. D'après les travaux de Veksler (1998).

J'ai essayé de reproduire la forme du spectre multiélément particulier du marbre à brucite EM39 en considérant que ce marbre avait fondu et que sa composition chimique s'était équilibrée avec celle d'un liquide magmatique. Les résultats de mon modèle sont présentés dans la Figure 12. Dans la Figure 12a j'ai choisi des compositions de liquide silicaté qui seraient équivalentes à celles d'un basalte d'Emeishan. Un liquide carbonaté à l'équilibre avec un tel magma aurait un spectre multiélément avec (1) une forte anomalie négative en Zr-Hf, (2) une forte anomalie positive en Sr, et (3) une anomalie négative en Nb-Ta. Les grandes tendances observées dans l'échantillon EM39 sont reproduites, mais les spectres ne correspondent pas exactement : les concentrations en éléments traces sont globalement trop élevées.

J'ai alors supposé que le marbre à brucite EM39 pouvait ne pas avoir été totalement rééquilibré avec un liquide silicaté. Dans ce cas, sa composition actuelle serait un mélange de celle d'une dolomie et de celle d'un liquide carbonaté ayant été à l'équilibre avec un liquide silicaté. J'ai testé plusieurs proportions de dolomie et de liquide carbonaté. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un mélange de 20% de liquide carbonaté et de 80% de dolomie (Figure 12c). A l'exception du Nb-Ta et du Ti pour lesquels les compositions observées ne sont pas parfaitement reproduites dans mon modèle, toutes les autres compositions correspondent assez précisément. Les différences observées pourraient être liées aux grandes imprécisions qu'il existe sur les coefficients de partage des éléments trace entre les liquides carbonatés et les liquides silicatés.

En conclusion, la composition en éléments traces du marbre à brucite EM39 montre des indices d'équilibration entre un liquide carbonaté et un magma. Ce marbre pourrait avoir subi une fusion partielle de 20% suivie d'un échange d'éléments traces entre le magma et ce liquide. Il est également envisageable que le taux de fusion ait été plus élevé mais que la mise à l'équilibre entre le liquide carbonaté et le liquide silicaté n'ait pas été totale. La fusion de la dolomie suppose une température de l'ordre de

1200°C comparable à celle du magma basique directement au contact. Bien que pétrologiquement et minéralogiquement similaire aux autres marbres à brucite, EM39 a connu une histoire très différente.

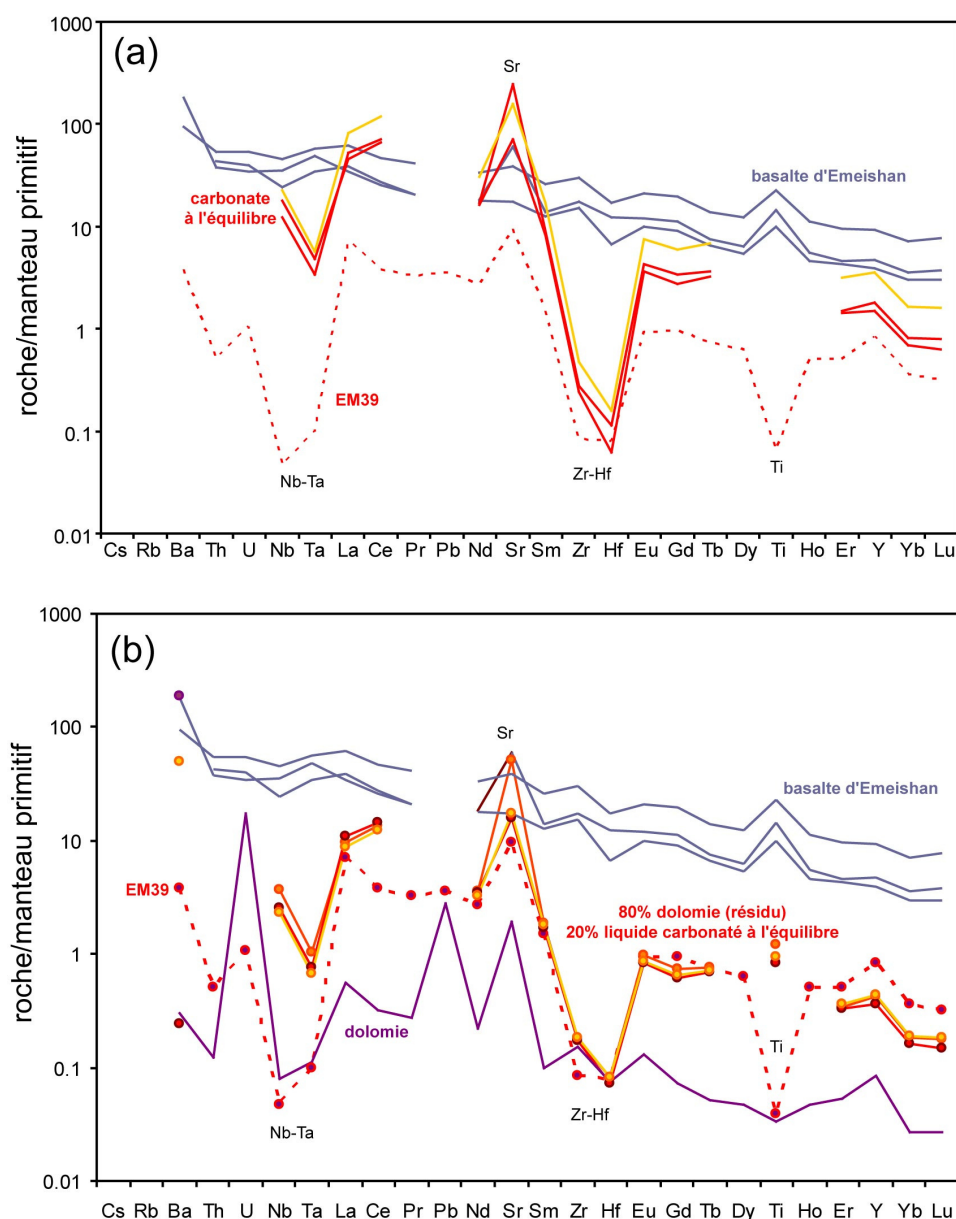


Figure 12 Modèle expliquant la composition en éléments traces du marbre à brucite EM39. (a) Composition d'un liquide carbonaté à l'équilibre avec un liquide silicaté ayant la composition du gabbro de Panzhihua, (b) Composition d'un liquide carbonaté à l'équilibre avec un liquide silicaté ayant la composition de basalte d'Emeishan, (a) Composition du mélange d'une dolomie (80%) et d'un liquide carbonaté (20%) à l'équilibre avec un liquide silicaté ayant la composition du gabbro de Panzhihua.

V.3. Les zebra-rocks, un exemple de mélange magma-encaissant

Comme nous l'avons signalé précédemment, les roches zébrées paraissent identiques à celles observées par Holness (1997; 2000) sur l'île de Skye (Figure 3). L'organisation « zébrée » est interprétée comme résultat

de métasomatisme par infiltration localisée de fluides magmatiques associée à un processus complexe d'auto-organisation synchrone à la croissance des cristaux.

A Panzhihua, les roches zébrées entourent des « nodules » qui sont très métasomatisés et altérés, et dont il nous a été impossible de déterminer la nature. Par contre, l'étude géochimique nous a renseigné sur le processus ayant permis la formation des zebra-rocks à Panzhihua. Contrairement aux marbres à brucite dont la composition isotopique en strontium est très semblable à celle des dolomies et qui paraissent simplement avoir concentré les éléments traces, les roches zébrées montrent un rapport isotopique très peu radiogénique ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.705$). Une telle composition isotopique en strontium ne peut être expliquée par un mélange des roches du protolithe que nous avons analysées. Les zebra-rocks ont nécessairement été « contaminées » par du strontium peu radiogénique. Seul le gabbro est susceptible d'abaisser le rapport isotopique en strontium des dolomies. Sur la Figure 7 on constate que les roches zébrées sont parfaitement alignées sur la droite de mélange entre la composition moyenne des dolomies et celle des gabbros. Un bilan de masse du strontium permet de calculer que la composition des zebra-rocks correspond à celle d'un mélange de ~63% de dolomie et ~37% de gabbro.

La Figure 8 montre que dans le système $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{18}\text{O}$, les zebra-rocks se situent de nouveau sur l'hyperbole de mélange gabbro-dolomie. En couplant ces deux systèmes isotopiques, il est possible d'estimer la proportion de dolomie et de gabbro qui expliquerait la composition des zebra-rocks. On trouve que la composition des zebra-rocks serait bien expliquées par un mélange de ~62% de dolomie et ~38% de gabbro, valeurs cohérentes avec le résultat précédent obtenu grâce au bilan de masse du strontium.

Afin de tester cette hypothèse, j'ai calculé les teneurs en éléments traces d'un tel mélange. Les résultats de ce modèle sont représentés sur la Figure 13. Le mélange de 63% de dolomie (courbe bleue) avec 27% de basalte d'Emeishan (courbe rouge) a une composition très proche de celle mesurée dans les zebra-rocks (courbe verte). En outre, la composition du cœur des roches zébrées (« core ») est assez semblable à celle d'un basalte d'Emeishan, au moins pour les terres rares lourdes et le titane. Les principales différences entre ce modèle et la composition mesurée dans l'échantillon EM64 sont observées au niveau du Pb et des éléments très incompatibles. Ces éléments ont pu être mobilisés ou subir une contamination tardive.

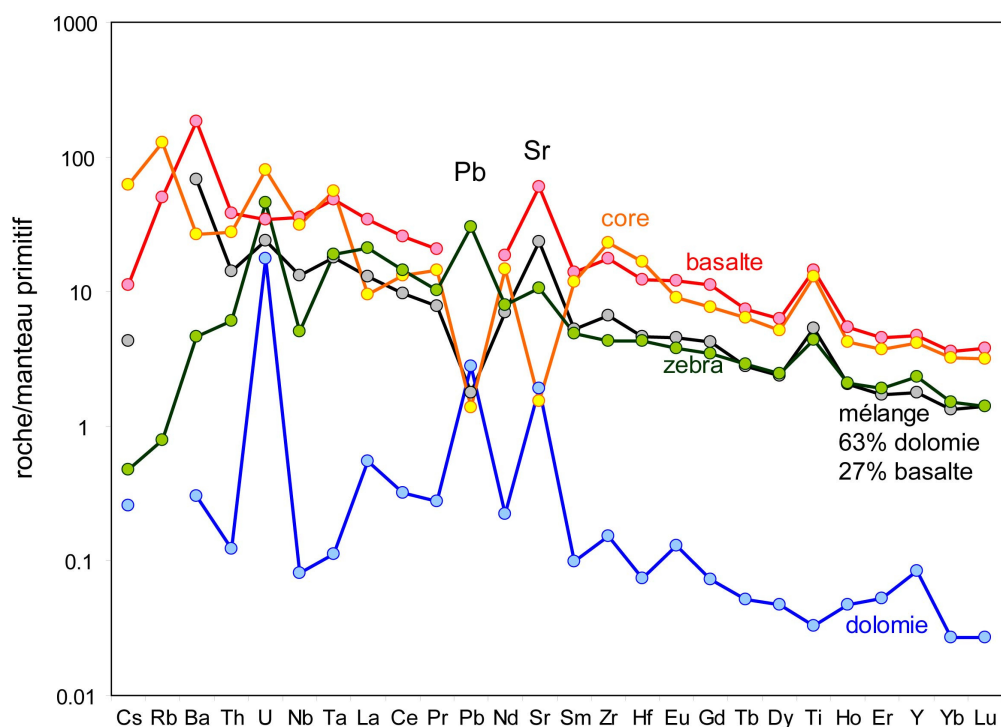


Figure 13 Modèle expliquant la composition en éléments traces des zebra-rocks à partir d'un mélange de 63% de dolomie et de 27% de magma (basalte d'Emeishan).

La Figure 14 permet de constater à quel point un mélange de 63% dolomie et 27% de gabbro explique la composition des roches zébrées. Tandis que les compositions de la dolomie seule ou d'un basalte seul sont très éloignées de la composition de la zebra-rock EM64, la composition du mélange correspond presque parfaitement.

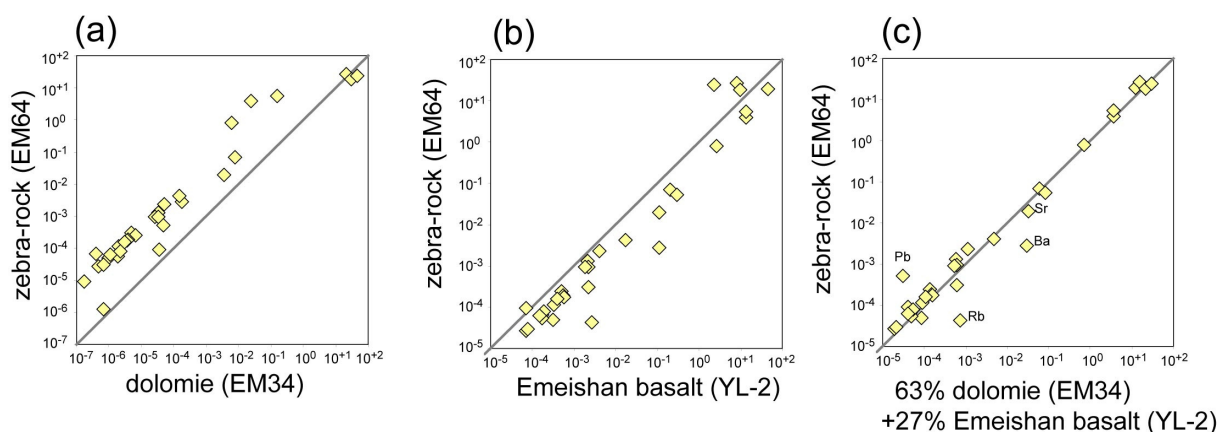


Figure 14 Composition en éléments majeurs et traces (en wt%) (a) de la roche zébrée (EM64) en fonction de la dolomie (EM34), (b) de la roche zébrée (EM64) en fonction d'un basalte d'Emeishan (YL-2), (c) de la roche zébrée (EM64) en fonction d'un mélange de 63% de dolomie et de 27% de basalte. La droite 1:1 est représentée. L'alignement observé dans la figure (c) montre que la composition de la roche zébrée (EM64) est bien expliquée par un tel mélange.

V.4. Décarbonatation et circulation de fluides lors de l'hydratation de l'auréole de contact de Panzhihua

L'effet de la décarbonatation

La Figure 9 présente la composition isotopique du carbone en fonction de la composition isotopique de l'oxygène pour 10 roches de l'auréole de contact et 5 échantillons du protolithe. Les roches de l'auréole ont toutes des $\delta^{18}\text{O}$ inférieurs à ceux des dolomies.

Les valeurs observées pour les dolomies et les marbres à brucite rappellent les résultats de Ferry et Rumble (1997) pour l'auréole de Beinn an Dubhaich (Ile de Skye). Ferry et Rumble (1997) avaient observé que les marbres à brucite ont un $\delta^{13}\text{C}$ légèrement inférieur ($\delta^{13}\text{C} \sim -3$) et un $\delta^{18}\text{O}$ très inférieur ($\delta^{18}\text{O} \sim +10$) aux valeurs mesurées dans les marbres sans brucite ($\delta^{13}\text{C} \sim 0$; $\delta^{18}\text{O} \sim +22$).

L'explication la plus simple serait que cette différence soit due à la décarbonatation. En effet, lors d'une décarbonatation le CO_2 libéré possède proportionnellement plus d'isotope lourd du carbone (^{13}C) et de l'oxygène (^{18}O) que la roche d'où il provient (e.g Rumble (1982), Valley (1986)).

Dans la Figure 9 nous avons modélisé l'impact de la décarbonatation d'une dolomie « moyenne » sur sa composition isotopique en carbone et oxygène (« decarbonatation de Rayleigh » d'après Valley (1986)). Lors de la décarbonatation, le fractionnement isotopique dépend fortement de la température. Trois modélisations ont été faites : l'une à 900°C , une seconde à 700°C et une troisième à 500°C . Les résultats sont représentés par des lignes graduées sur la Figure 9. Chaque graduation correspond à 10% de décarbonatation.

Nous observons que les compositions isotopiques en carbone et oxygène des roches de l'encaissant ne peuvent être expliquées par un processus de décarbonatation uniquement. Pour les isotopes stables du carbone, la composition des marbres à brucite et des zebra-rocks pourrait être liée au processus de décarbonatation, par contre, la composition des isotopes stables de l'oxygène mesurée est largement inférieure à celle attendue lors d'une simple décarbonatation.

Ces roches, situées à quelques dizaines de mètres de l'intrusion, ont connu un apport d'oxygène à $\delta^{18}\text{O}$ bas. Lors du métamorphisme, les espèces chimiques sont transportées par de l'advection (circulation de fluide) ou par de la diffusion. Les études théoriques autant que les travaux expérimentaux ont montré que le processus de diffusion dépasse rarement l'échelle du décimètre (Ferry and Gerdes 1998). Les observations que nous avons faites à Panzhihua témoignent d'un transfert de masse sur une distance de plusieurs dizaines de mètres, qui peut être interprété comme le résultat d'un fluide réactif circulant (Ferry and Gerdes 1998).

Pétrologiquement, nous avons observé les preuves d'un apport en oxygène : les marbres à brucite ont été hydratés (H_2O) après la formation du périclase et les zebra-rocks ont été enrichies en silicium (pour former de la forstérite) puis hydratées lors de la serpentinitisation de la forstérite. On peut donc penser que la composition actuelle des zebra-rocks est liée au mélange (1) de dolomies partiellement décarbonatées, (2) de la source de silice et (3) d'eau. L'addition de silice et d'eau avec un rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ bas

pourrait expliquer la composition isotopique mesurée dans les zebra-rocks. De la même manière, la composition isotopique des marbres à brucite, très négative, est liée à l'hydratation du périclase par un fluide ayant un $\delta^{18}\text{O}$ très négatif.

L'infiltration de fluides

La composition isotopique de l'auréole est nécessairement liée à une interaction chimique de l'encaissant avec un fluide. Ce type d'interaction est assez classique et bien documenté. Il a été observé jusqu'à une échelle kilométrique dans le cas de l'intrusion d'Alta (Etats-Unis) (Ferry and Gerdes 1998; Baumgartner and Valley 2001) (Figure 15).

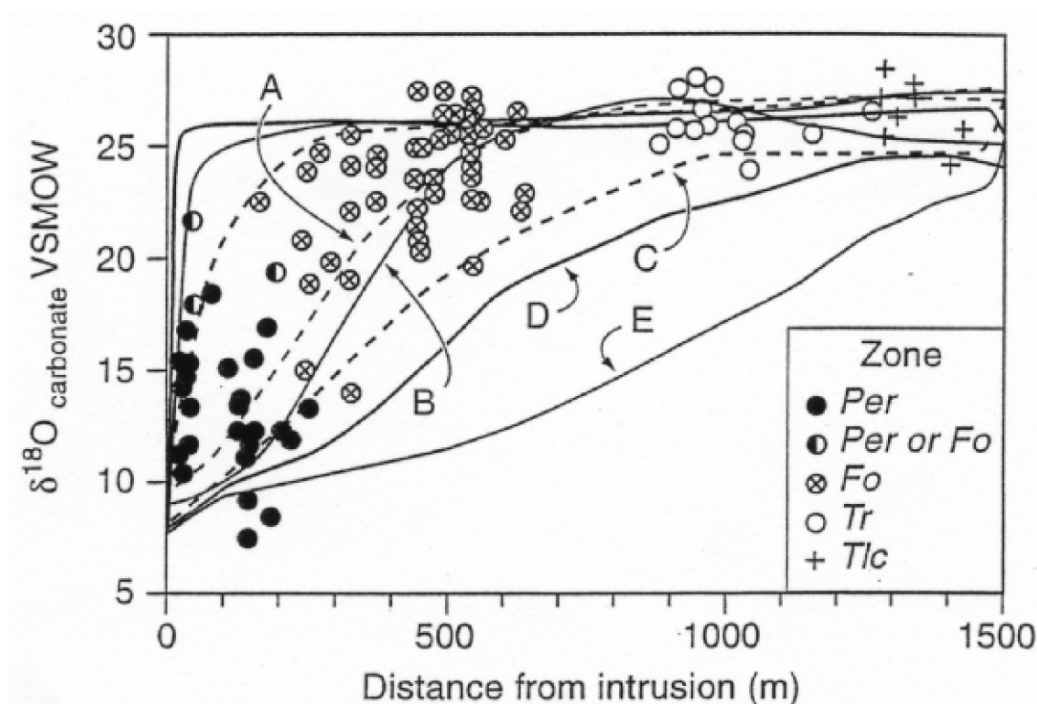


Figure 15 Composition isotopique de l'oxygène dans les roches de l'auréole de contact de la granodiorite d'Alta en fonction de la distance à l'intrusion. D'après Baumgartner et Valley (2001).

L'effet de l'infiltration d'un fluide sur la composition isotopique de l'oxygène des roches d'une auréole de contact a été modélisé par Gerdes et al. (1995). Les résultats du modèle sont présentés dans la Figure 16 pour deux distributions différentes de la perméabilité. Ce modèle montre que la perméabilité peut contrôler l'infiltration et la forme des zones appauvries en ^{18}O . Il reproduit assez bien les amplitudes de variations de $\delta^{18}\text{O}$ et les distributions telles qu'elles ont été observées dans l'auréole de contact d'Alta (Figure 15). Ce modèle permet également de synthétiser les paramètres importants pour qu'un fluide modifie la composition chimique de l'encaissant dans lequel il circule.

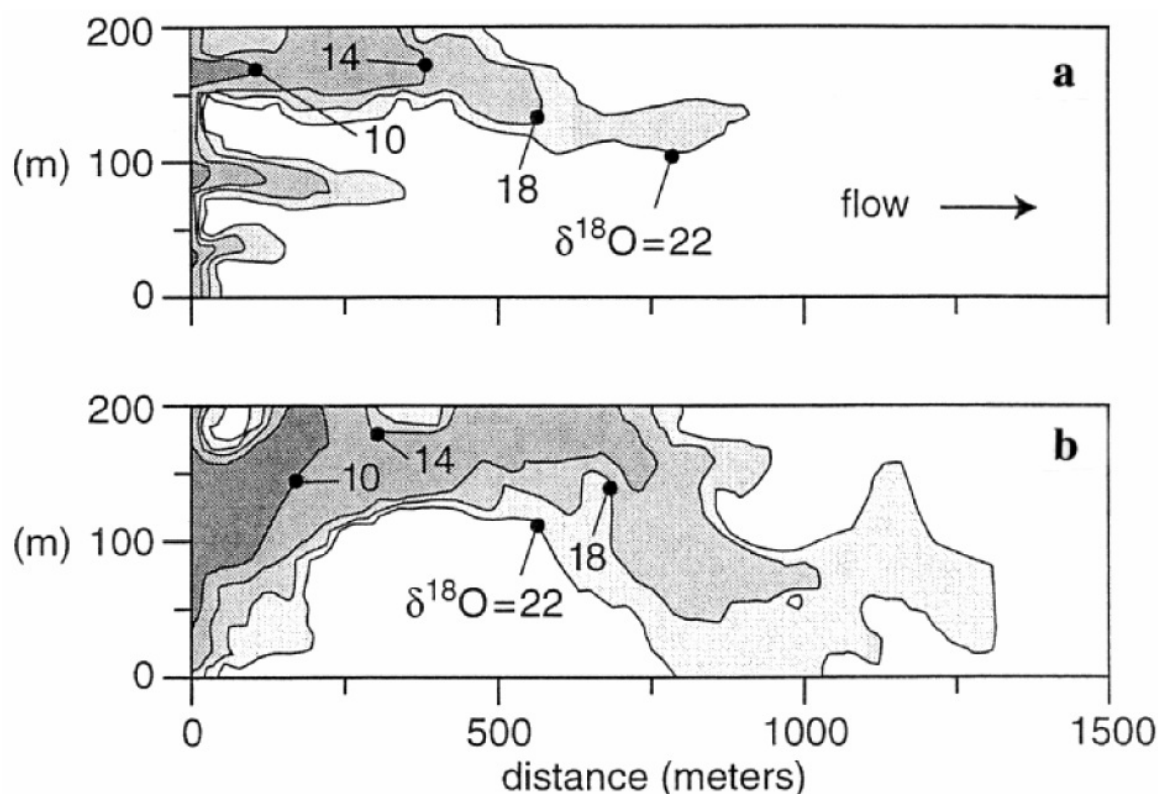


Figure 16 Distribution de l'appauvrissement en ^{18}O lors de l'infiltration d'un fluide « isotopiquement léger » ($\delta^{18}\text{O}=8$) dans une auréole de contact « isotopiquement lourde » ($\delta^{18}\text{O}=25$). Deux modèles de porosité ont été testés. L'auréole est supposée entièrement composée de dolomie. Le contact avec l'intrusion (à gauche sur la figure) est supposé à 600°C . La température à 1500m de l'intrusion est fixée à 300°C . D'après Gerdes et al. (1995).

Les effets de l'infiltration sont importants lorsque (1) suffisamment de fluide est disponible, (2) le contraste de composition isotopique est grand et (3) la perméabilité est élevée. Dans le cas de l'auréole de Panzhihua, les fluides circulant peuvent être d'origine météorique ou magmatique (dans de moindres proportions car les magmas basiques sont assez pauvres en fluides). Le contraste de composition isotopique est important entre les carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \sim 26$) et l'intrusion ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \sim 5$) ou bien entre les carbonates et l'eau météorique ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} < 0$). De plus, la perméabilité est considérablement augmentée lors de la formation du périclase et la libération de CO_2 . En effet, lors de la déstabilisation de dolomie en périclase, calcite et dioxyde de carbone, la libération du dioxyde de carbone entraîne une perte de volume. Cette perte peut être quantifiée en comparant le volume molaire de la phase initiale avec les volumes molaires des phases formées (Tableau 3).

Tableau 3 Densité, masse molaire et volume molaire des principales espèces minérales de l'auréole de contact de Panzhihua.

	densité (g/cm ³)*	masse molaire (g/mol)*	volume molaire (cm ³)
dolomite	2.84	184.4	64.9
calcite	2.71	100.09	36.9
périclase	3.78	40.3	10.7
brucite	2.39	58.32	24.4
perte volume pendant décarbonatation			26.7%
gain volume pendant hydratation			28.9%

*données d'après <http://www.webmineral.com/>

Dans le cas de la formation du périclase, la diminution de volume est d'environ 26.7% si la réaction est totale et si tout le CO₂ est libéré. Un tel changement de volume crée nécessairement de la porosité et facilite la circulation de fluides. Toutes les conditions sont donc réunies à Panzhihua pour que les effets de l'infiltration soient importants dans l'auréole de contact.

Origine des fluides responsables de l'hydratation de l'auréole de contact

Afin de tracer l'origine du fluide responsable de l'hydratation de l'auréole de contact, nous pouvons comparer sa composition isotopique à celle de l'eau météorique et à celle des eaux magmatiques. Cette opération est assez difficile dans le cas de la composition isotopique de l'oxygène de l'eau contenu dans la brucite. En effet, la composition isotopique de l'oxygène des marbres à brucite est liée à la fois à celle de l'eau ayant hydraté le périclase mais également à la composition isotopique de l'oxygène originel de la calcite et du périclase.

Par contre, tout l'hydrogène contenu dans les marbres à brucite provient du fluide d'hydratation. Nous avons donc utilisé les rapports deutérium/hydrogène des roches pour tracer l'origine du fluide responsable de l'hydratation du périclase en brucite. La composition isotopique de l'hydrogène dans les marbres à brucite est liée à celle du fluide d'hydratation et nous renseigne sur son origine. Une même étude est possible pour tracer l'origine des eaux responsables de la serpentinisation des forstérites dans les zebra-rocks.

Il faut cependant prendre en compte le fractionnement isotopique lié à l'incorporation de l'eau dans les phases minérales. Ce fractionnement existe lors de l'hydratation du périclase (Satake and Matsuo 1984), mais également lors de la serpentinisation (Sakai and Tsutsumi 1978). La Figure 17 montre la différence de δD observée entre des serpentines et l'eau responsable de leur hydratation.

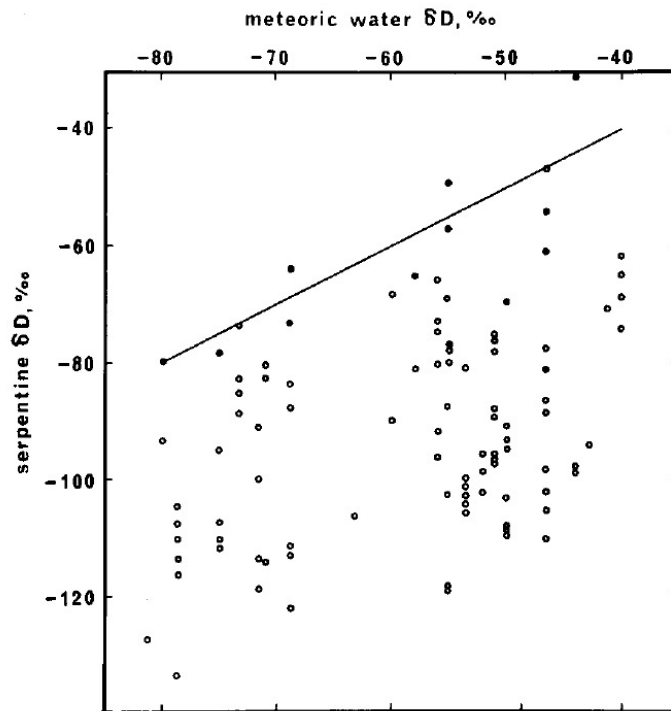


Figure 17 Fractionnement isotopique de l'hydrogène lors de la serpentinisation. La composition isotopique des serpentines (points) est différente de celle du fluide responsable de leur hydratation (droite). D'après Sakai et Tsutsumi (1978).

Dans le cas de Panzhihua, les marbres à brucite ont un δD très négatif (-70). Cette valeur est comparable au δD du marbre à grenat ($\delta D \sim -53$) et à celui du skarn de remplacement EM93 ($\delta D = -65$) (Tableau 2). L'eau contenue dans la brucite, l'épidote et les skarns EM47b et EM93 a une composition de fluide très classique d'eau météorique de moyenne latitude, identique à celle enregistrée actuellement de la région de Panzhihua ($\delta D = -5.9$ à -92.1 et $\delta^{18}O = -0.9$ à -13.1). Source : Global Network of Isotopes in Precipitation (IAEA (2001). GNIP Maps and Animations, International Atomic Energy Agency, Vienna. <http://isohis.iaea.org>). La paléogéographie de cette région de la Chine il y a 263 Ma est assez mal contrainte, aussi est-il difficile d'estimer la composition de l'eau météorique lors de la mise en place de l'intrusion. L'hypothèse d'une hydratation hydrothermale il y a 263 Ma et l'hypothèse d'une hydratation récente ne peuvent être exclues. La gamme de composition isotopique de l'hydrogène correspond également à celle de fluides magmatiques (δD compris entre -50 et -90). Il n'est donc pas possible de connaître avec certitude l'origine des fluides ayant hydraté l'auréole de contact de Panzhihua.

Dans le cas des zebra-rocks, qui possèdent un δD beaucoup plus négatif ($\delta D = -110$), on pourrait penser qu'une composition isotopique aussi basse ne peut être liée à un simple fluide magmatique. Cependant, l'eau dans cette roche est principalement contenue dans les serpentines et le fractionnement isotopique observé lors de la serpentinisation (Figure 17) montre qu'il est possible de trouver des serpentines ayant un δD égal à -110 dont l'hydratation est liée à un fluide ayant un δD compris entre -80 et -45. Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec des valeurs de fluides mantelliques. Il n'est donc pas possible de tracer la source du fluide d'hydratation.

En conclusion, l'étude de la composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau ayant hydraté l'auréole de contact de Panzhihua ne permet pas de déterminer l'origine du fluide.

Conclusion : une auréole globalement en système fermé à l'exception des volatils (CO_2 et H_2O)

Nous avons montré que, pour l'essentiel des roches de l'auréole (marbre à brucite, marbre à grenat, grès), il est possible de faire correspondre un protolithe non-métamorphisé échantillonné dans les mêmes formations à plusieurs kilomètres de l'intrusion. La composition en éléments majeurs et traces des roches de l'auréole est très fidèle à celle de leur protolithe, ce qui suggère une auréole formant un système fermé vis-à-vis de ces éléments. Cependant, l'auréole a été un système ouvert vis-à-vis du CO_2 . La libération du CO_2 a été suivie d'une phase importante d'hydratation dont témoigne la composition isotopique de l'auréole de contact. Le fluide d'hydratation devait être pauvre en éléments incompatibles puisqu'il n'a pas modifié sensiblement la composition chimique de l'encaissant. La phase d'hydratation s'est accompagnée d'une augmentation de volume allant jusqu'à 29% dans le cas de la réaction d'hydratation du marbre à périclase (Figure 18).

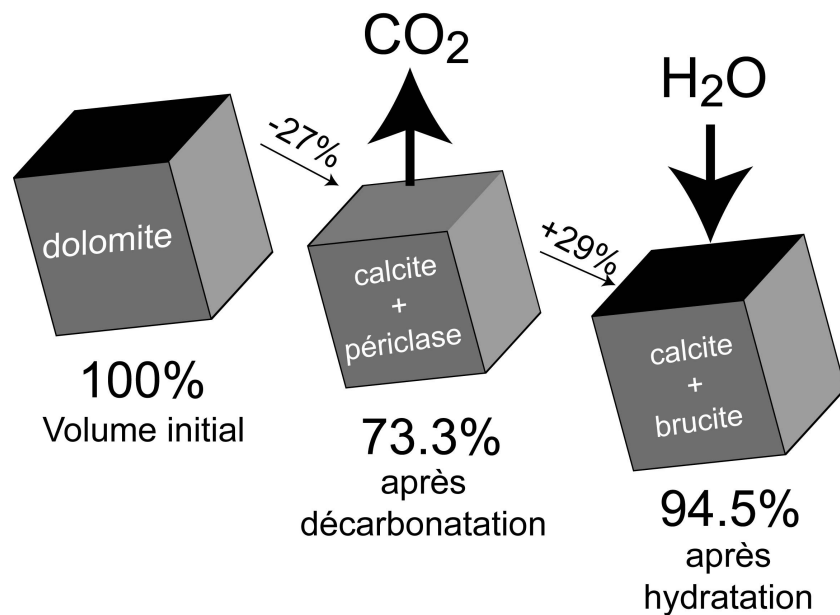


Figure 18 Bilan sur les changements de volume de la dolomie lors des phases de décarbonatation et d'hydratation.

Enfin, trois roches de l'auréole ont connu une histoire différente.

- Les roches zébrées (zebra-rocks) résultent d'un mélange entre de la dolomie (~63%) et un liquide de composition magmatique (27%).
- Le spectre multiélément du marbre à brucite enrichi EM39 témoigne de la formation d'un liquide carbonaté qui s'est équilibré avec un liquide silicaté de composition basaltique. Ce liquide carbonaté pourrait être le témoin d'une fusion partielle d'environ 20% de la dolomie.
- Enfin, le skarn EM93 recoupe le contact entre l'intrusion et l'encaissant. Nous l'interprétons comme un skarn remobilisé tardif.

Chapitre 4

Métallogénie et dégazage de CO₂ lors de la mise en place d'une intrusion basique calcoalcaline dans des calcaires argileux. Le gisement de sulfures magmatiques d'Aguablanca et son auréole de contact

*« Sancho Panza: [...] mais la roche où il est tombé avait beaucoup de pointes [...] »
Miguel de Cervantes, El Ingenioso Hidalgo Don Quijote de la Mancha (1605)*

Abstract

This part of the manuscript deals with the contact aureole that developed in limestone and fine-grained clastic sediments around the Aguablanca magmatic sulfide deposits in Spain. The chemical compositions of some rocks from the intrusion have high CaO/MgO and low SiO₂ and alkali contents which constitutes permissive evidence of the assimilation of carbonates. In this case, the fO₂ of the magma would have increased, resulting in a change of the sulfur solubility that could be linked to the formation of the sulfide deposit.

I used the major and trace element compositions of selected rocks from the heterogeneous contact aureole to calculate the chemical compositions of the protoliths. I then modelled the degassing for the different rocks of the aureole and showed that formation of calcsilicates from impure limestone releases more CO₂ than metamorphism of pure limestone. These results were coupled with results from the Panzihua contact aureole to provide a new insight on the relation between the wall-rock composition and gas formation during the intrusion of mafic magmas into carbonates.

Sommaire

I. CONTEXTE GEOLOGIQUE REGIONAL	120
II. LE COMPLEXE DE SANTA OLALLA ET LE GISEMENT D'AGUABLANCA	124
II.1. PETROLOGIE DU COMPLEXE MAGMATIQUE DE SANTA OLALLA	124
II.2. FORMATION DU MINERAL D'AGUABLANCA	127
III. ECHANTILLONNAGE	131
IV. TECHNIQUES ANALYTIQUES	133
V. RESULTATS	133
V.1. DESCRIPTION PETROLOGIQUE DE L'AUREOLE DE CONTACT	133
V.2. ANALYSES EN ELEMENTS MAJEURS	136
V.3. ANALYSES EN ELEMENTS TRACES DE L'AUREOLE DE CONTACT	141
VI. DISCUSSION	147
VI.1. CONTAMINATION PROBABLE DE L'INTRUSION PAR DES CARBONATES ET IMPLICATIONS METALLOGENIQUES	147
VI.2. COMPLEXITE DE L'AUREOLE DE CONTACT LIEE A L'HETEROGENEITE DU PROTOLITHE COMPOSE D'UN MELANGE DE CALCAIRE ET D'ARDOISE	148
VI.3. ESTIMATION DU DEGAZAGE DU PROTOLITHE POUR QUELQUES ECHANTILLONS DE L'AUREOLE DE CONTACT D'AGUABLANCA	153
VI.4. EXTRAPOLATION POUR ESTIMER LE DEGAZAGE GLOBAL DE L'AUREOLE DE CONTACT D'AGUABLANCA	158
VI.5. COMPARAISON AVEC PANZHIHUA ET SYNTHESE SUR L'EVOLUTION DES CARBONATES ARGILEUX LORS DU METAMORPHISME DE CONTACT	158
CONCLUSIONS	161
PERSPECTIVES	162

Introduction

Le gisement d'Aguablanca a été découvert assez récemment après une prospection géochimique régionale. Les ressources géologiques connues sont de l'ordre de 30 à 35 Mt de minerai composé de 0.6 à 0.75 wt% de nickel, de 0.5 à 0.6 wt% de cuivre et une abondance mineure en cobalt (0.02 wt%), platine (0.3ppm), palladium (0.3 ppm) et or (0.15 ppm) (Ortega et al. 1999).

L'intrusion d'Aguablanca représente le dépôt de Cu-Ni-PGE le plus important en Europe. Casquet (1980) a réalisé lors de son doctorat, la première étude des roches magmatiques d'Aguablanca. L'exploitation du gisement n'a débuté que bien plus tard, en 2004. Casquet et al. (2001) proposent que la mise en place du magma et du minerai ont été synorogéniques. Dans la plupart des cas, les dépôts synorogéniques de Cu-Ni sont petits et compris dans des complexes plutoniques basiques-ultrabasiques de type Alaskien (Naldrett 1989). Le minerai d'Aguablanca est exceptionnel parce qu'il s'est mis en place dans un complexe intrusif calcoalcalin et dans un contexte compressif.

Lors de sa mise en place dans un encaissant composé de calcaires et d'ardoises, l'intrusion d'Aguablanca a formé une auréole de contact composée de marbres, de skarns et d'hornfels. L'objectif de ce chapitre est de comprendre la formation de l'auréole de contact, de quantifier la libération de dioxyde de carbone associée au métamorphisme. Nous discuterons également les indices d'assimilation de carbonates par le magma et les éventuelles conséquences métallogéniques. Enfin, nous comparerons la mise en place d'une intrusion basique dans un encaissant calcaire (Aguablanca) à la mise en place d'une intrusion basique dans un encaissant dolomitique (Panzhihua).

I. Contexte géologique régional

Les témoins du Cadomien

L'intrusion d'Aguablanca se trouve au sud-ouest de l'Espagne dans le complexe magmatique de Santa Olalla, situé dans le limbe sud-ouest de l'antiforme d'Olivenza-Monesterio (Figure 1), lui-même appartenant à la zone Ossa-Morena.

La zone Ossa Morena forme l'une des divisions sud-ouest du massif ibérique, qui correspond à la partie la plus occidentale de la chaîne varisque en Europe (Ribeiro et al. 1990). Elle est interprétée comme l'accumulation de terranes accrétés à la zone ibérique centrale durant l'orogénèse cadomienne (620-530 Ma) dont la suture se situerait le long de la zone de cisaillement Badajoz-Córdoba (Quesada 1990; Quesada 1991; Quesada 1997; Eguiluz et al. 2000). L'antiforme d'Olivenza-Monesterio (Figure 1) est une structure varisque majeure d'orientation WNW-ESE, en position centrale dans la zone Ossa-Morena..

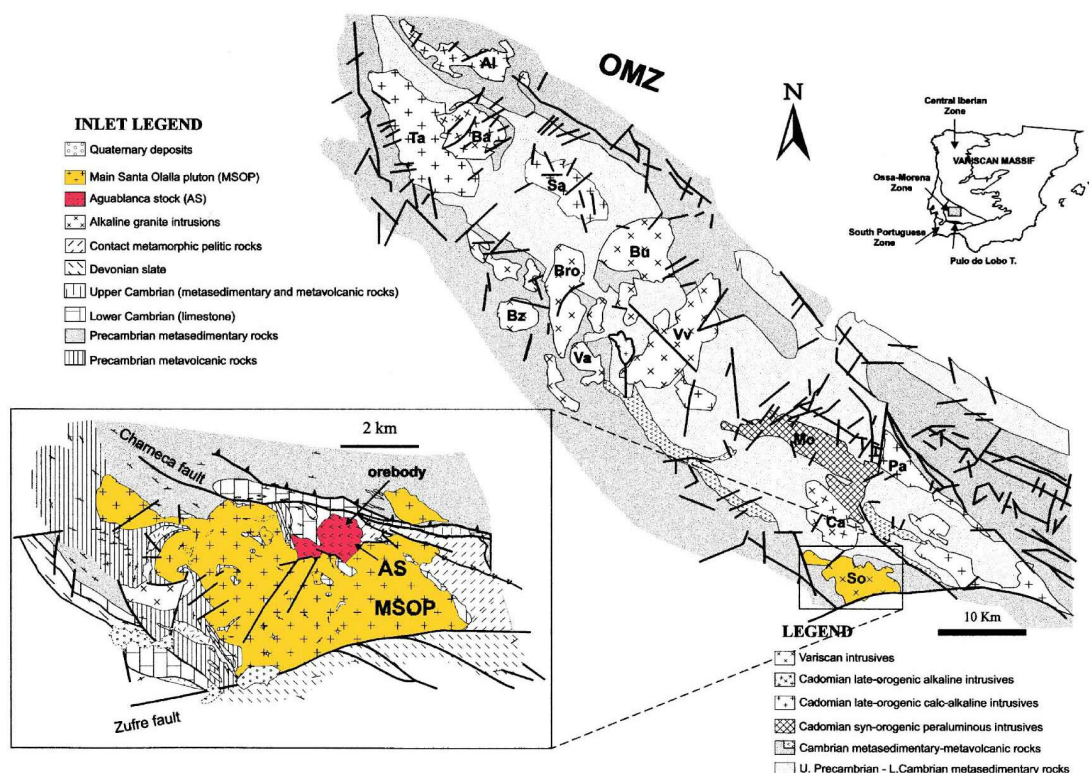


Figure 1 Carte Géologique du complexe plutonique de Santa Olalla et disposition au sein de l'antiforme de Monesterio (Casquet et al., 2001). Plutons : Al = Almendral ; Ta = Táliga ; Ba = Barcarrota ; Sa = Salvatierra ; Bu = Burguillos ; Bro = Brovales ; Bz = Bazana ; Va = Valungo ; Vv = Valencia el Ventoso ; Mo = Monesterio ; Pa = Pallarés ; So = Santa Olalla. AS = Aguablaca Stock ; MSOP = Main Santa Olalla Pluton.

L'océan Rhéique

La zone Ossa-Morena a connu un événement de rifting du Cambrien à l'Ordovicien, entraînant la formation d'un nouveau domaine océanique (océan Rhéique) (Linán and Quesada 1990; Expósito et al. 2003; Sánchez-García et al. 2003). Une marge passive s'est installée, jusqu'au début de l'orogénèse varisque au milieu du Dévonien.

L'orogénèse varisque

Dans cette partie de l'orogène, la tectonique varisque commença avec la subduction oblique de l'océan Rhéique sous la marge sud de la zone Ossa-Morena, où l'accrétion et l'obduction de fragments océaniques ont formé le prisme de Pulo do Lobo et l'ophiolite de Beja-Acebuches (Munha et al. 1986; Silva 1989; Quesada 1991; Quesada and Dallmeyer 1994).

La disparition de l'océan a finalement abouti à la collision oblique senestre avec l'unité méridionale du Portugal (Santos et al. 1987) puis à la subduction continentale de la partie externe de la zone sud-Portugal sous la zone Ossa-Morena jusqu'au début du Permien. Durant toutes l'orogénèse, la zone Ossa-Morena a été soumise à un régime de transpression lors de la réactivation d'une suture cadomienne (Romeo et al. 2006).

L'évolution magmatique

Dans la Figure 2, Tornos et Chiaradia (2004) font une synthèse chronologique de l'évolution magmatique de la zone Ossa-Morena en adaptant des travaux de Quesada (1992). Les grandes phases de production de magma sont mises en relation avec la stratigraphie, avec la formation de gisements et avec les événements géodynamiques. L'évolution magmatique de la zone Ossa-Morena est liée à son histoire tectonique.

(a) Des roches magmatiques fortement déformées et métamorphisées affleurent au centre de la zone de cisaillement de Badajoz-Cordoba. Leur origine est encore controversée, mais il s'agit des roches les plus anciennes de la région. Schäfer (1990) a daté ces roches par la méthode discordia (U-Pb) à 611-550 Ma.

(b) Durant l'orogénèse cadomienne, des roches calco-alcalines avec une signature classique d'arc se sont mises en place (Sánchez Carretero et al. 1990; Galindo and Casquet 2004). Les roches volcaniques et plutoniques caractérisent toutes les deux un unique événement magmatique daté entre 587 et 532 Ma par les méthodes U-Pb discordia (Schäfer 1990), U-Pb (Ochsner 1993), et U-Pb SHRIMP (Ordoñez Casado 1998).

(c) Le rifting durant le Cambrien et l'Ordovicien s'est accompagné d'une importante activité magmatique bimodale dans la zone Ossa-Morena. Les témoins actuels de cette activité volcanique sont des roches volcaniques et plutoniques d'affinité tholéiitique et alcaline (Sánchez-García et al. 2003). Des datations ont été faites par méthodes U-Pb (Ochsner 1993), K-Ar (Galindo et al. 1990), U-Pb SHRIMP (Ordoñez Casado 1998), Pb-Pb (Montero et al. 2000). Les âges sont tous compris entre 530 et 470 Ma.

(d) Le dernier événement magmatique enregistré dans la zone Ossa-Morena a eu lieu durant l'orogénèse varisque. Il est représenté à la fois par des roches volcaniques et plutoniques. Le plutonisme varisque est caractérisé par des compositions calcoalcalines intermédiaires à acides. La pétrologie va des tonalites métalumineuses à des granodiorites, des granites péréalumineux, et des leucogranites. Quelques rares plutons gabbroïques sont également rencontrés. Le principal pluton varisque est le complexe antiforme Olivenza-Monesterio, formé d'un groupe d'intrusions (Valencia del Ventoso, Bazana, Brovales, Valuengo, and Burguillos del Cerro). Montero et al., (2000) ont obtenu un âge de 340 +/- 4 Ma pour Brovales et un âge de 342 +/- 4 Ma pour Valuengo par la méthode Pb-Pb. Selon les sources et les techniques, les âges pour Burguillos del Cerro oscillent entre 330 +/- 9 Ma et 338 +/- 1.5 Ma (Bachiller et al. 1997; Dallmeyer et al. 1995; Casquet et al. 1998). En plus de ce groupe de plutons, à 50 km au sud-est, le complexe magmatique de Santa Olalla est composé principalement de tonalites avec de petites quantités de granites et gabbros. Il comprend l'intrusion d'Aguablanca que nous avons étudiée.

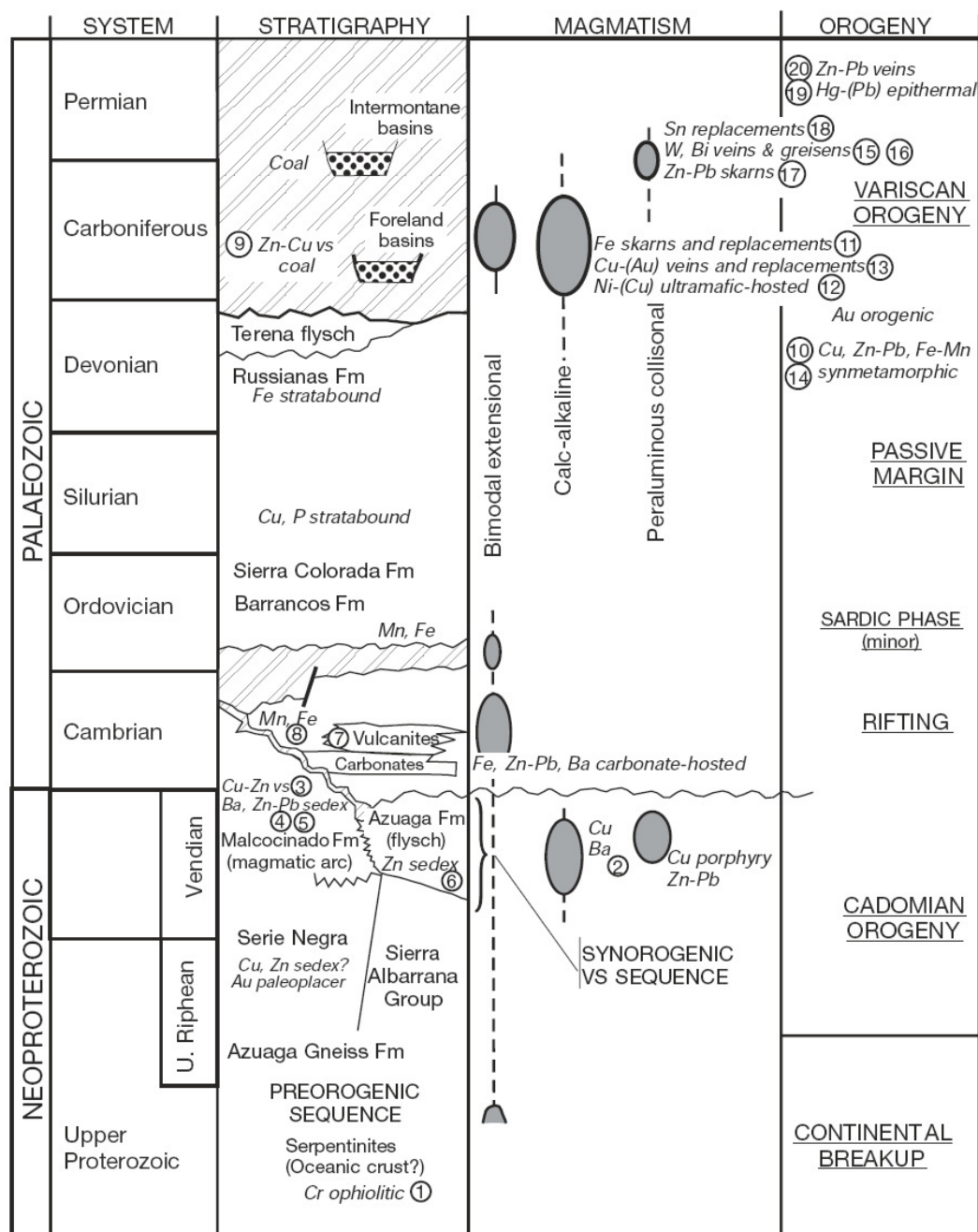


Figure 2 Synthèse de l'évolution tectonométamorphique et métallogénique de la zone Ossa Morena. Adapté de Quesada (1992) par Tornos et Chiaradia (2004). Le gisement d'Aguablanca est identifié par le numéro 12.

II. Le complexe de Santa Olalla et le gisement d'Aguablanca

II.1. Pétrologie du complexe magmatique de Santa Olalla

Les roches magmatiques

Le complexe de Santa Olalla est constitué de deux plutons principaux (le pluton de Santa Olalla et le pluton d'Aguablanca) et de trois intrusions granitiques en périphérie (Garrote, Teuler et Cala).

Le pluton de Santa Olalla est le plus grand (MSOP dans la Figure 1). Il est constitué de diorite quartziques riches en amphiboles et biotites au nord, de tonalites au centre et de monzogranite dans sa bordure méridionale. Cette zonation est interprétée par Velasco (1976) et Casquet (1980) comme une zonation de composition inversée. Vers le nord-ouest, une apophyse basique appelée Sultana est composée de tonalites à hornblende et biotite, et de diorite quartzique (Apalategui et al. 1990).

Dans la partie nord du complexe (Figure 1), le pluton subcirculaire d'Aguablanca est basique. Il est composé de gabbro-norites et norites riches en phlogopites, allant vers des compositions de diorite dans sa partie la plus méridionale. Cette intrusion a été associée à la formation d'endoskarns au nord, lors du contact avec des carbonates cambriens (Casquet 1980).

Trois intrusions granitiques affleurent autour du complexe de Santa Olalla : Garrote, Teuler et Cala. L'intrusion alcaline de Garrote, située à la bordure nord du pluton d'Aguablanca, est composée de syénite. L'intrusion de Teuler est située à l'ouest de Santa Olalla. Il s'agit d'un monzogranite à grains fins qui a formé un skarn magnésien avec des minéralisations de magnétite (Tornos et al. 2004). Le monzogranite de Cala affleure sur une petite superficie, à l'ouest du pluton de Santa Olalla et comprend une minéralisation de magnétite (mines de Cala) (Doetsch and Romero 1973; Casquet and Velasco 1978; Velasco and Amigo 1981).

Encaissant

Le complexe plutonique de Santa Olalla contient de nombreux fragments d'encaissant (toit) en inclusions dispersées dans les intrusions. Ceci est interprété comme l'existence d'un contact supérieur subhorizontal, ayant été très peu érodé. Cette interprétation est corroborée par la fabrique subhorizontale dominante pour les biotite du complexe de Santa Olalla (Eguíluz et al. 1989).

Le complexe Santa Olalla, a pénétré deux unités stratigraphiques affectées par du métamorphisme régional de faible degré :

(a) Dans la marge nord-ouest, l'encaissant est composé d'ardoises à pyrite et méta graywacke en alternance avec des roches volcaniques métamorphisées et des quartzites noire (succession Tendudia qui appartient à la Serie Negra du Néoprotérozoïque (Eguíluz 1988)).

(b) Vers le nord, l'est et l'ouest, les roches plutoniques pénètrent le complexe Bodonal Cala du cambrien inférieur qui est discordant sur la succession Tendudia et qui est formé principalement de séries volcanosédimentaires de rhyolite, tuffs, cendres et de rhyolite à feldspaths prophyriques (« porphyre de Bodonal-Cala »). Le complexe de Bodonal-Cala montre aussi des intercalations de carbonates, plus abondantes dans sa partie supérieure. Leur contact avec les roches magmatiques a produit des exo-skarns. Le plus spectaculaire est un skarn riche en grenat appelé « garnetite », mais l'auréole de contact comprend également des marbres et d'autres roches calcosilicatées (Casquet 1980).

Ainsi, l'encaissant est très hétérogène en lithologie et en composition chimique. Il est affecté par un épisode de métamorphisme régional de très faible intensité suivi d'un épisode intense de métamorphisme de contact. A l'échelle du complexe de Sant Olalla, l'auréole a une largeur supérieure à 2 km et consiste principalement en des paragenèses allant de « albite-épidote » pour les zones les plus externes à des paragenèses de « hornfels à hyperstène » proche de l'intrusion (Casquet 1980).

Le minerai de Ni-Cu-PGE d'Aguablanca

Le minerai de cuivre, nickel et PGE de Aguablanca est inclus dans une gabbro-norite et associé au nord du pluton à une brèche magmatique de 300 m de large et 600 m de long en forme d'entonnoir (Lunar et al. 1997; Ortega et al. 2004; Ortega et al. 1999; Ortega and Prichard 2000; Tornos et al. 1999; Casquet et al. 2001; Tornos et al. 2001). Une analyse gravimétrique couplée à des observations de surface a permis à Romeo et al., (2008) de préciser la géométrie de l'intrusion (Figure 3).

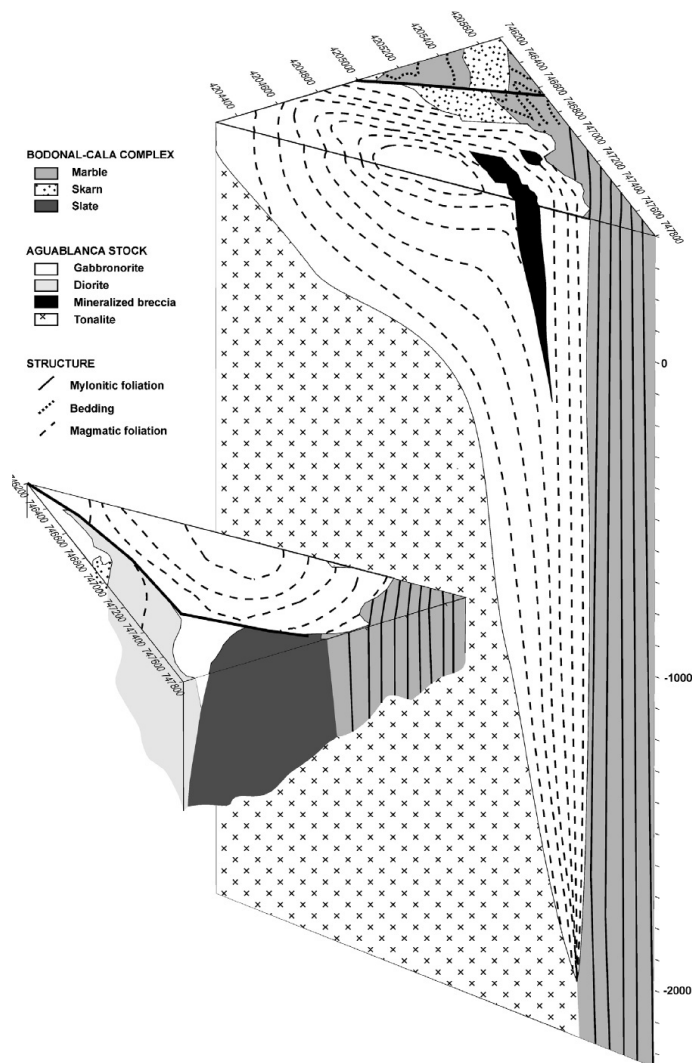


Figure 3 Reconstruction 3D de l'intrusion d'Aguablanca, basée sur un modèle gravimétrique et sur les structures de surface Romeo et al., (2008). Les coordonnées horizontales sont suivant le système UTM29 (en mètres).

Du point de vue pétrologique, la brèche est composée de cumulats basiques à ultrabasiques enveloppés dans une gabbro-norite à hornblende et phlogopite. Cette gabbro-norite est riche en sulfures magmatiques de nickel, cuivre et fer (Figure 4a,c). A l'intérieur de la brèche, la minéralisation est concentrée sur des corps verticaux.

Les fragments de roches ultra-basiques contenus dans la matrice sont peu ou pas minéralisés. A l'intérieur des fragments, les sulfures sont disséminés (Figure 4d) et associés avec de l'amphibole hydrothermale. Des veines de chalcopryrite recoupent à la fois les fragments et leur matrice (Piña et al. 2006).

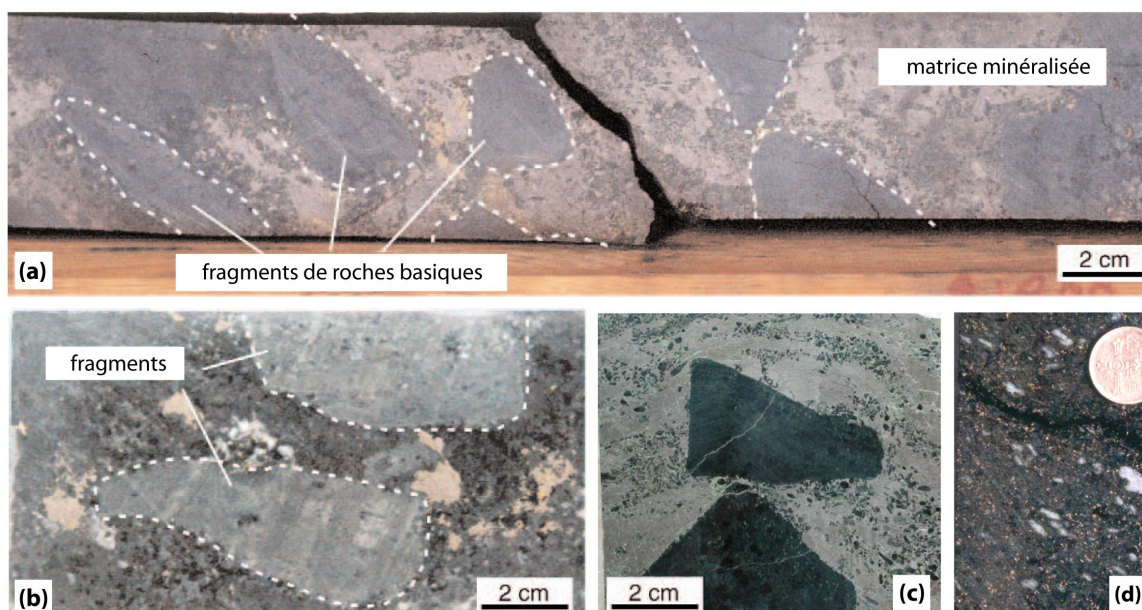


Figure 4 Photographies de carottes montrant la brèche minéralisée d'Aguablanca. Des fragments basiques peu minéralisés sont entourés d'une matrice de sulfures semimassifs (a) ou disséminés (b). Les sulfures contiennent également des pyroxènes automorphes millimétriques (c). (d) Gabbro norite contenant des sulfures disséminés. Photographies de Piña et al. (2006) et Martinez et al. (2005).

Dans la matrice, la minéralisation se présente sous forme de sulfures disséminés et semi-massifs dans lesquels ils forment des agrégats polycristallins avec des interstices silicatés représentant moins de 20% de la masse. Les proportions de sulfures à texture « léopard » (Evans-Lamswood et al. 2000) atteignent 85% (Romeo et al. 2006). Cette texture comprend des points noirs (pyroxènes, olivines et/ou plagioclases idiomorphes) entourés d'une masse jaunâtre de sulfures magmatiques (Figure 4c).

Le minerai de Cu-Ni-PGE a été décrit en détail par Ortega et al. (2000; 2004). Il comprend un assemblage de pyrrhotite, pentlandite et chalcopryrite. Les minéraux accessoires sont la magnétite, l'ilménite, le rutile, l'or natif et des minéraux du groupe du platine (Pt et Pd tellurides, bismutho-tellurides, sperrylite et des phases à Ir-Os-As-S). A cette association s'ajoute de la pyrite hydrothermale.

II.2. Formation du minerai d'Aguablanca

Récemment Piña et al. (2006) ont réalisé des analyses chimiques et minéralogiques systématiques des roches composant l'intrusion d'Aguablanca. Ils ont expliqué la composition de nombreux fragments par le phénomène de cristallisation fractionnée. D'après eux la ségrégation d'un liquide sulfuré immiscible a eu lieu au début de la cristallisation du magma. Avec sa forte densité, le liquide sulfuré a migré par gravité vers le bas de la chambre tandis que les liquides silicatés ont évolué dans la partie supérieure de la chambre lors d'une cristallisation fractionnée. En fin de cristallisation,

un « pulse » de magma a pénétré la chambre, s'est mélangé aux sulfures et a fragmenté le complexe magmatique formé.

Des analyses isotopiques des roches de l'Ossa-Morena (Casquet et al. 2001) indiquent une contamination majeure du magma primitif par des roches sédimentaires. Les compositions isotopiques en Sr et Nd des roches magmatiques s'alignent sur une hyperbole qui se prolonge dans le champ des roches sédimentaires (Figure 5). La Figure 5 suggère que la composition des magmas de l'Ossa-Morena pourrait être le résultat du mélange d'un magma primitif avec un composant de la croûte supérieure.

Casquet et al. (2001) estiment que l'incorporation dans le magma d'argiles de la Seria Negra a pu être responsable d'une addition importante de sulfures. La composition isotopique du soufre du gisement d'Aguablanca ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \sim 7.4 \text{ ‰}$) (Casquet et al. 1999) indique également une contamination crustale.

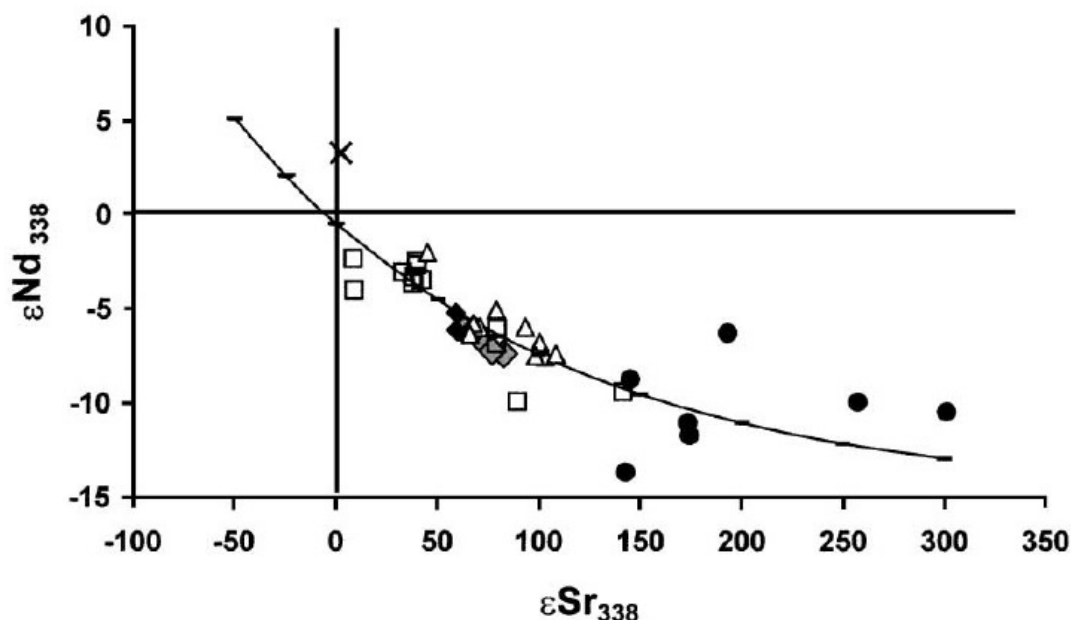
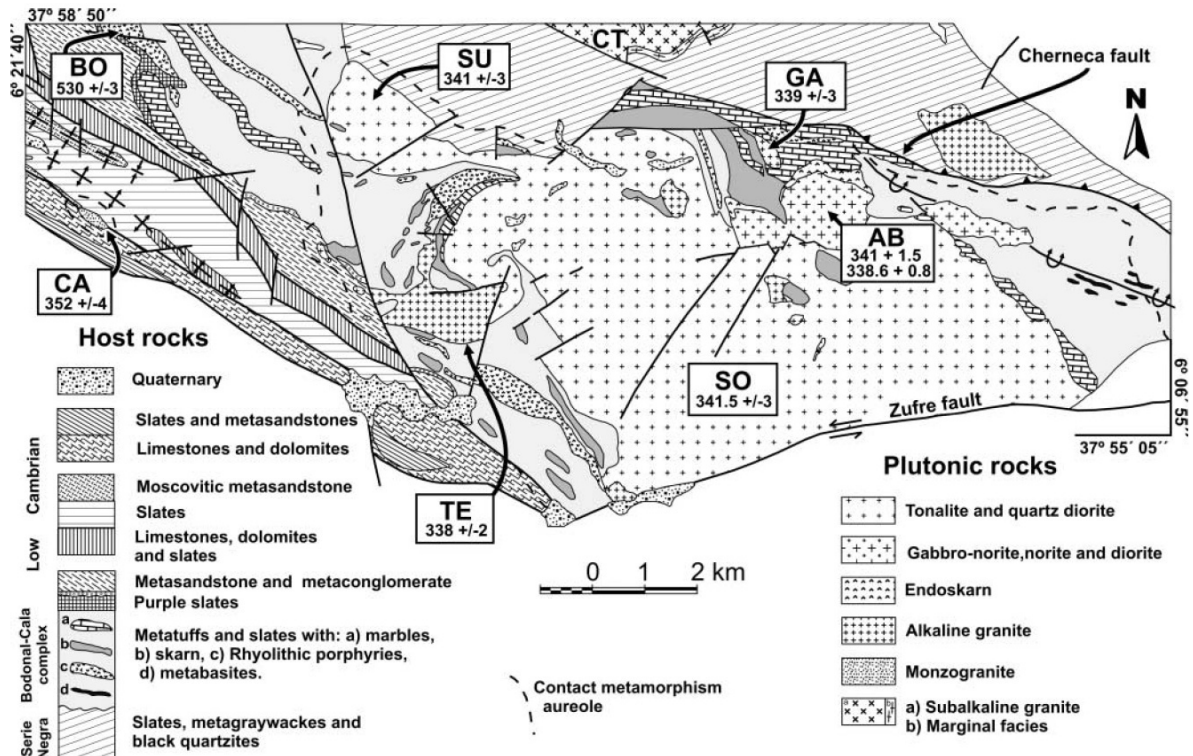


Figure 5 ϵNd en fonction de ϵSr de roches de l'antiforme de Monesterio. Diamants noirs = gabbros d'Aguablanca ; diamants gris = diorites d'Aguablanca ; carrés = complexe de Burguillos ; triangles = complexe de Brovaes ; ronds = métasédiments ; croix = roche volcanique du Cambrien. D'après Casquet et al., (2001).

Diverses méthodes de datation ont été utilisées pour contraindre l'âge de l'intrusion d'Aguablanca et mieux comprendre son processus de mise en place. Des datations Ar-Ar sur phlogopite donnent des âges de 341 à 332 Ma pour la brèche, et de 338 à 334 Ma pour l'intrusion basique litée (Tornos et al. 2006). Des âges similaires ont été reportés par la méthode U-Pb (350-330 Ma) (Romeo et al. 2006). La carte géologique (Figure 6) établie par Romeo et al., (2006) fait une synthèse des âges U/Pb mesurés pour les différentes parties du complexe de Santa Olalla.



SO: Santa Olalla, AB: Aguablanca, SU: Sultana, TE: Teuler, GA: Garrote, CA: Cala, CT: Castillo, BO: Bodonal-Cala

Figure 6 Carte géologique du complexe magmatique de Santa Olalla mentionnant les localisations des roches datées (U-Pb). Les âges sont en millions d'années. D'après Romeo et al. (2006). AB = Aguablanca ; BO = Bodonal-Cala ; CA = Cala ; CT = Castillo ; GA = Garrote ; SO = Santa Olalla ; SU = Sultana ; TE = Teuler.

A l'exception du granite de Cala, qui est significativement plus âgé (352 ± 3 Ma), les intrusions ont été formées de façon synchrone il y a 340 ± 3 Ma. Cette époque correspond à une importante phase de tectonique varisque en transtension.

Du point de vue de la géologie structurale, le complexe magmatique de Santa Olalla est actuellement situé à l'intersection de deux failles : la faille Zufre (Zufre fault dans la Figure 6), senestre et d'orientation N80 et la faille de Cherneca (Cherneca fault dans la Figure 6), senestre également mais de direction Varisque (N120). La suppression magmatique associée à une tectonique régionale responsable de failles transtensives a permis la mise en place de façon explosive de ces brèches cimentées par des sulfures.

La Figure 7 montre l'interprétation de Romeo et al. (2006) pour la mise en place du dépôt d'Aguablanca. Un modèle de déformation montre que des fractures peuvent se former lors d'une transtension. L'orientation des racines de l'intrusion d'Aguablanca coïncide avec l'orientation attendue des fractures de transtension dans cette zone. Les épisodes tectoniques de transtension durant l'orogénèse varisque ont sans doute permis l'extrusion de ce corps magmatique dense.

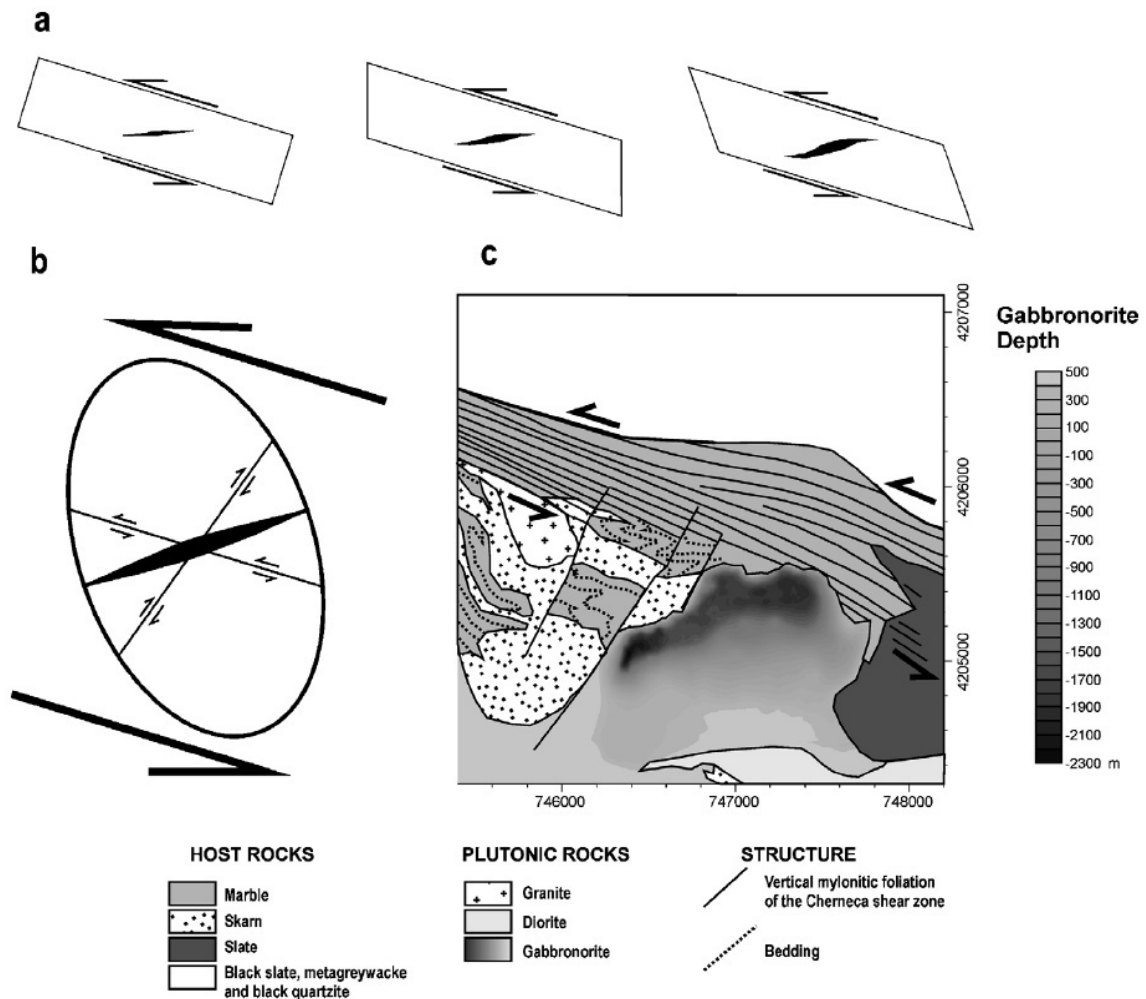


Figure 7 Modèle de mise en place de l'intrusion d'Aguablanca dans un système en transtension senestre. (a) Formation de fentes de transtension dans une zone de cisaillement senestre. (b) Ellipsoïde des contraintes pour la zone d'Aguablanca indiquant l'orientation attendue des fentes. (c) Carte géologique de la zone d'Aguablanca, montrant la profondeur de la racine de l'intrusion d'Aguablanca (niveau de gris). La racine de l'intrusion d'Aguablanca est parallèle à l'orientation attendue des fentes de transtension. Coordonnées UTM29 en mètres. D'après Romeo et al.,(2008).

III. Echantillonnage

Notre objectif étant de décrire l'auréole de contact associée à l'intrusion d'Aguablanca, nous avons focalisé notre échantillonnage sur le contact nord du gisement. C'est au nord de l'intrusion d'Aguablanca que l'on trouve les minéralisations, à proximité de marbres et de skarns qui témoignent d'un intense métamorphisme de contact. Une coupe sud-nord (Figure 8) de l'intrusion montre la géométrie des minéralisations (selon des corps verticaux en rouge) et des métasédiments (en bleu et vert clair).

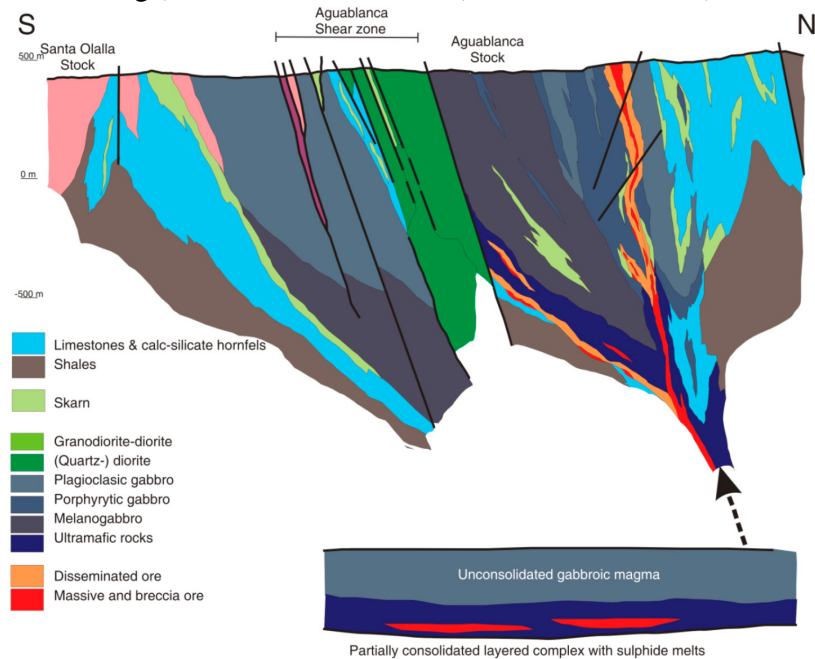


Figure 8 Coupe géologique simplifiée sud-nord de l'intrusion d'Aguablanca et de son encaissant (d'après Martinez et al. (2005)).

La compagnie minière Rio Narcea nous a autorisé à prélever des échantillons de carottes réalisées lors de prospections. La Figure 9 présente la géométrie des différents carottages réalisés dans le gisement d'Aguablanca et les lithologies rencontrées. Nous avons sélectionné la carotte AGU-105 qui comporte une grande partie d'encaissant métamorphisé (~120m), mais également des enclaves d'encaissant dans l'intrusion. Dans cette carotte, nous avons collecté 12 échantillons de marbres, skarns et hornfels. D'autres échantillons ont été prélevés au sein même de la mine à ciel ouvert.

Nous avons également échantillonné une roche carbonatée du Cambrien que nous pensions représentative du protolithe. De retour au laboratoire nous avons constaté que cet échantillon est un calcaire très dolomitique, différent du calcaire métamorphisé au contact de l'intrusion. Nous n'avons pas analysé de roche correspondant au protolithe de l'auréole de contact d'Aguablanca. Pour notre étude nous avons utilisé des données présentes dans la bibliographie (essentiellement Nägler et al. (1995)).

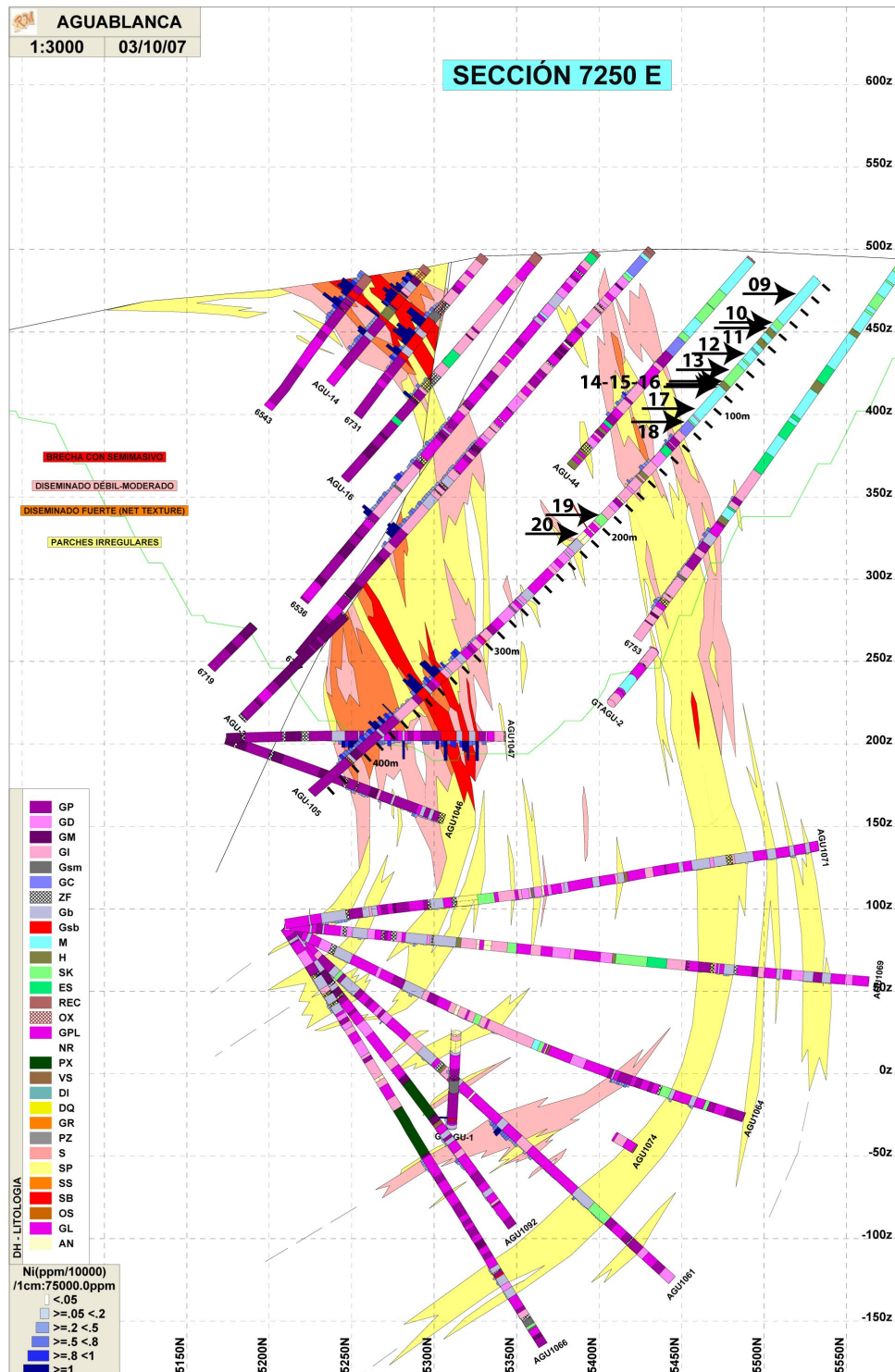


Figure 9 Coupe synthétique de la géométrie des carottages réalisés dans le gisement d'Aguablanca. La teneur en nickel ainsi que les types lithologiques sont précisés. H = hornfels ; SK = skarn ; M = marbre. Les autres lettres correspondent aux roches de l'intrusion.

IV. Techniques analytiques

Après avoir fait une description macroscopique sommaire des échantillons collectés, nous avons réalisé des lames minces pour préciser les compositions minéralogiques. Les lames ont été observées au microscope polarisant. L'identification des phases a été confirmée par des analyses chimiques de microfluorescence X avec un Eagle III au Laboratoire de Géodynamique de Chaînes Alpines (LGCA) de Grenoble.

Les compositions en éléments majeurs ont été mesurées avec un ICP-AES Jobin-Yvon JY70, au CRPG de Nancy. Les échantillons sont préparés par fusion au LiBO_2 , et les analyses sont réalisées avec un ICP-OES selon les techniques décrites par Govindaraju et Mevelle (1987) et Carignan et al. (2001). Des détails sur les procédures analytiques et leur précision sont disponibles sur le site internet du Service d'Analyse des Roches et Minéraux (<http://www.crpq.cnrsnancy.fr/SARM/index.html>).

Les compositions en éléments traces ont été mesurées au LGCA de Grenoble. Les échantillons ont été broyés avec un broyeur à mâchoires en acier, puis réduits en poudre ($<80\ \mu\text{m}$) dans un mortier en agate. A cause de la présence de minéraux réfractaires, les poudres ont été mises en solution dans des bombes, dans un mélange HF-HNO_3 (4:1). Les bombes ont été placées 7 jours à 150°C . La procédure suivie pour l'analyse des compositions chimiques en éléments traces est identique à celle suivie pour les skarns de Panzihua (Partie 2 et Ganino et al. 2008). Cette procédure est présentée en détail en annexe. J'ai dissous tous les échantillons en bombes, et j'ai utilisés des standards adaptés aux analyses (BHVO, AGV1, BEN, et BR24 comme standard interne). Les compositions en éléments traces des échantillons d'Aguablanca ont été mesurées sur le nouvel ICPMS du laboratoire Agilent 7500CE.

V. Résultats

V.1. Description pétrologique de l'auréole de contact

Les marbres

Dans tous les marbres échantillonnés le minéral majoritaire est la calcite. Elle est systématiquement recristallisée. La texture initiale du protolithe est effacée. Lors du métamorphisme de contact, des silicates ont également recristallisé. Certains marbres ont jusqu'à 13% de clinopyroxène (diopside), comme c'est le cas pour l'échantillon AGU23 disposé à quelques mètres du contact avec l'intrusion. Cet échantillon contient également de l'épidote (25%) et de la serpentine (15%).

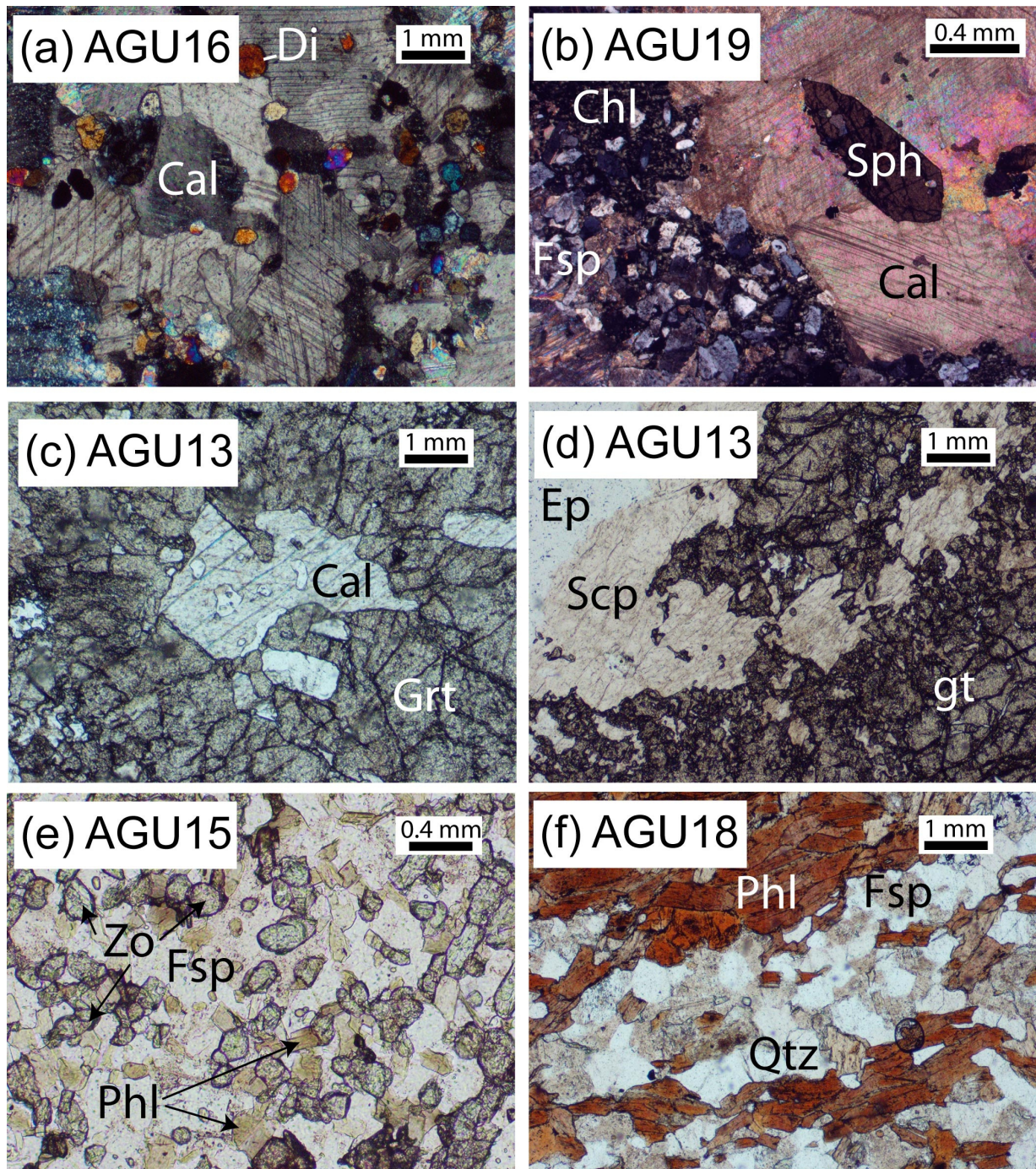


Figure 10 Photographie au microscope polarisant (a) du marbre AGU16 (avec analyseur), (b) du skarn AGU19 (avec analyseur), (c) et (d) du skarn AGU13, (e) du hornfels AGU15, (f) du hornfels AGU18. abréviations : Cal = calcite ; Grt = grenat ; Phl = phlogopite ; Scp = scapolite ; Qtz = quartz ; Fsp = Feldspath ; Di = diopside.

Quelques marbres sont parfaitement isotropes avec cristallisation de silicates aux joints de grains (AGU16 montré dans la Figure 10). D'autres marbres présentent une certaine foliation.

Il existe une zonation de la minéralogie des marbres en fonction de la distance à l'intrusion. Les marbres les plus distants (AGU09 et AGU12) ne contiennent pas de diopside. Les marbres les plus proches du contact AGU16, AGU17 et AGU23 présentent du diopside.

Parallèlement, il existe une tendance dans les proportions de calcite dans les marbres. Plus un marbre est proche du contact, plus il semble « pur ». Cette observation doit cependant être nuancée : il s'agit de différences très fines (quelques pourcents) qui ne portent que sur un petit nombre d'échantillons. En outre, le marbre AGU23 échantillonné dans la mine à ~10 m du contact est très impur et semble avoir subi des circulations métasomatiques intenses (25% d'épidote).

Les skarns

Les skarns les plus remarquables dans cette auréole de contact sont les « grenatites ». Notre échantillon AGU13 (Figure 10c et d) en est une illustration : il comporte plus de 30% de grenat. Mais également une grande quantité de scapolites (>50%), et quelques diopsides.

Tous les skarns contiennent des silicates formés lors du métamorphisme de contact. Le skarn le plus distant (AGU13) contient du diopside. L'isograde d'apparition du diopside est donc situé entre les échantillons de marbre AGU12 et le skarn AGU13 à environ 55m du contact.

A l'exception de l'échantillon AGU20, les skarns ne présentent pas de litage minéralogique. Le regroupement de minéraux par secteurs est cependant assez courante.

Les hornfels (= cornéennes)

Deux hornfels seulement ont été échantillonnés. L'un (AGU15) appartient à l'auréole de contact, il est situé à environ 40 m du contact. Il est composé de feldspath (~65%), d'amphibole (~30%) et de clinopyroxènes (~5%). Cet échantillon est isotrope et totalement recristallisé. Les minéraux sont d'assez petite taille (~0.3 mm) (Figure 10e).

L'autre échantillon est une enclave située dans l'intrusion (AGU18). Il est minéralogiquement très différent et comporte 44% de quartz, 44% de feldspath, 10% de mica (phlogopite) et 2% de chlorite. Cet échantillon présente un litage très net souligné par les micas (Figure 10f).

Le tableau 1 présente une estimation de la composition minéralogique des échantillons étudiés.

Tableau 1 Estimation de la composition minéralogique des roches de l'auréole de contact d'Aguablanca.

	AGU09	AGU12	AGU16	AGU17	AGU23	AGU13	AGU14	AGU19	AGU20	AGU15	AGU18
	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	skarn	skarn	skarn	skarn	hornfels	hornfels
calcite	83	85	87	94	45	2	8	66	0	0	0
clinopyroxène	0	0	7	5	13	3	20	0	2	5	0
olivine	0	0	0	0	0	0	<1	0	0	0	0
scapolite	0	0	0	0	0	59	0	0	0	0	0
grenat	0	0	0	0	0	31	29	0	0	0	0
feldspath	2	0	0	0	0	1	1	18	67	65	44
quartz	8	0	0	<1	1	0	0	2	0	0	44
amphibole	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0
epidote	0	6	0	0	25	3	38	1	11	0	0
talc	5	7	0	0	0	0	4	0	0	0	0
chlorite	0	2	0	0	0	0	0	12	19	0	2
serpentine	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0
dolomite	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
mica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
sphène	0	0	1	0	0	0	0	<1	1	0	0
opaques	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0
zéolite (?)	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
taille des minéraux(mm)	0.2-2.5	0.4-3	0.2-3	0.3-2	0.3-2	0.5-3	0.5-3	0.1-2.5	0.1-2	0.1-1	0.4-2.5
structure/texture	litage souligné par la calcite et les opaques	entièrement recristallisé; léger litage souligné par les épidotes	recristallisé isotrope	recristallisé isotrope	alternance de lits riches en calcite et riches en épidote + serpentine	isotrope mais sectorisé avec regroupement des grenats	recristallisé	isotrope mais sectorisé avec regroupement veines de chlorites	litage avec alternance de chlorites + épidotes et feldspaths	recristallisé isotrope	litage souligné par les micas

V.2. Analyses en éléments majeurs

L'auréole de contact

Les teneurs en éléments majeurs des roches sont présentés dans le tableau 2. Les roches de l'auréole de contact présentent d'importantes variations de composition chimique en relation avec leur minéralogie. Une grande gamme de teneurs en SiO₂ est observée depuis des valeurs très faibles (5.93 wt% pour le marbre AGU17) jusqu'à des valeurs très élevées (66.6 wt% pour le hornfels AGU18). De la même manière, les mesures de la perte au feu montrent des résultats très contrastés depuis des valeurs de 1.20 wt% (hornfels AGU15) et jusqu'à 39.1 wt% (marbre AGU17).

Il n'y a pas d'évolution continue de la composition chimique en éléments majeurs en fonction de la distance au contact. Au contraire, la composition chimique évolue brusquement lorsque les lithologies changent dans l'auréole de contact.

Les analyses en éléments majeurs permettent cependant de préciser certains résultats obtenus lors de l'étude pétrologique. Les marbres contiennent d'autant plus de CaO qu'ils sont proches du contact. Les valeurs évoluent de 46.3 wt% à ~115m du contact (AGU09) à 52.3 wt% à 16m du contact.

L'intrusion

Nous n'avons pas analysé de roche magmatique, cependant la bibliographie contient un nombre significatif de compositions chimiques des roches de l'intrusion d'Aguablanca. La Figure 11 présente les données issues des analyses de Tornos et al. (2006), Casquet et al. (2001), Piña et al. (2006). Nos mesures de la composition de l'encaissant métamorphisé et les

mesures des roches argileuses de Nägler et al. (1995) sont également montrées.

La Figure 11a présente la composition en CaO en fonction de la composition en MgO qui informe sur le degré de différenciation du magma. Deux roches sont très riches en MgO. Il s'agit d'une dunite et d'une wehrlite dont les compositions chimiques reflètent leur composition minéralogique : la cumulation d'olivine est responsable des teneurs très élevées en magnésium.

On note que certaines roches de l'intrusion ont des teneurs anormalement élevées en CaO. Ce groupe se distingue de l'évolution générale du magma. Cette anomalie positive en calcium observée dans la Figure 11a, est confirmée par la Figure 11c qui présente le rapport CaO/MgO en fonction de la teneur en MgO. De nouveau, on observe un groupe de roches qui malgré des teneurs intermédiaires en MgO (~14 wt%) présente un fort rapport CaO/MgO (~1 à 2). Les compositions de ces roches ressemblent aux compositions de clinopyroxène (diopside). La Figure 11c,d et e montre que les roches ayant un excès de calcium présentent parallèlement un déficit relatif en éléments alcalins et en silice.

Au contraire, d'autres roches sont riches en SiO₂ (~55 wt%) et en éléments alcalins (4 à 7 wt%) et témoignent de l'évolution d'un liquide dans lequel cristallisent des pyroxènes (Figure 11f).

Tableau 2 Composition en éléments majeurs et traces des roches de l'auréole de contact d'Aguablanca.

	AGU09 marble	AGU12 marble	AGU16 marble	AGU16bis marble	AGU17 marble	AGU17bis marble	AGU23 marble
	depth 11.40m : Recrystallized Marble fine grains light- gray	depth 62.50m : recrystallized gray marble with greenish layering	depth 87.50m : recrystallized intermediate grains gray marble	depth 87.50m : recrystallized marble. intermediate grain size. Gray	depth 109.00m : recrystallized light gray marble	depth 109.00m : Recrystallized Marble recrystallisé light gray	Marbre (calcsilicate) with gray layering. recrystallized coarse calcite grains matrix
SiO ₂	10.37	10.68	12.16		4.93		28.41
Al ₂ O ₃	2.42	2.80	2.13		0.92		7.13
Fe ₂ O ₃	1.24	1.17	1.07		0.75		1.50
MnO	0.07	0.05	0.11		0.07		0.13
MgO	1.18	1.22	1.60		0.86		2.23
CaO	46.26	46.45	46.97		52.26		37.48
Na ₂ O	0.84	0.70	0.44		0.09		0.54
K ₂ O	0.45	0.59	0.61		0.29		2.14
TiO ₂	0.10	0.12	0.10		0.05		0.29
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.00		0.00		0.00
PF	36.33	35.34	33.55		39.09		20.07
Total	99.28	99.10	98.74		99.32		99.92
Cs	1.27	1.03	0.242	0.237	0.25	0.247	1.02
Rb	17.9	16.1	14.2	14.6	9.68	10.1	57.2
Ba	130	269	41.1	39.8	58.4	57.8	929
Th	1.55	1.1	0.258	0.252	0.361	0.367	1.77
U	1.05	0.192	0.0557	0.0562	0.23	0.237	0.375
Nb	1.91	1.31	0.209	0.227	0.118	0.139	4.57
Ta	0.11	0.14	0.0833	0.0832	0.0096	0.00826	0.438
La	11.8	6.67	6.3	6.24	3.07	3.07	11.9
Ce	22.9	13.1	12.7	12.8	5.98	5.91	22.7
Pr	2.82	1.61	1.63	1.65	0.736	0.727	2.79
Pb	6.55	1.53	0.665	0.658	1.08	1.09	2.5
Nd	9.96	6.07	6.25	6.35	2.64	2.67	9.59
Sr	2398	5032	853	878	495	519	475
Sm	1.67	1.25	1.32	1.33	0.477	0.509	1.67
Zr	26.8	35.9	36.7	37.6	14.1	14.6	74.8
Hf	0.694	0.9	0.889	0.879	0.362	0.345	1.87
Eu	0.295	0.279	0.265	0.269	0.131	0.135	0.303
Gd	1.25	1.08	1.19	1.21	0.426	0.419	1.35
Tb	0.18	0.17	0.188	0.189	0.0648	0.0622	0.21
Dy	0.999	0.969	1.12	1.12	0.351	0.352	1.26
Ho	0.198	0.188	0.23	0.228	0.0724	0.0698	0.268
Er	0.528	0.524	0.669	0.666	0.192	0.195	0.826
Y	6.17	6.13	7.11	7.34	2.29	2.36	8.43
Yb	0.43	0.446	0.644	0.637	0.184	0.181	0.848
Lu	0.0606	0.066	0.0953	0.099	0.028	0.0281	0.139

Tableau 2 (suite)

AGU14 skarn	AGU01 skarn	AGU11 skarn	AGU13 skarn	AGU19 skarn	AGU20 skarn	AGU15 hornfels	AGU18 hornfels	AGU18Bis hornfels
depth 82.80m : recrystallized light marble intermediate grain size. Clasts	banded calcsilicate. Pink-white	depth 41.80m : similar to AGU10 but with flooded pink clasts	depth 76.30m : calcsilicate with feldspath, garnet, calcite, and sulfide (pyrite).	depth 197.50m : skarn white matrix with black clasts and feldspaths	depth 211.50m : skarn with dark veins	depth 84.85m : clasts of dark hornfel and light fragments in pyroxenite green matrix	depth 116.90m : hornfel at contact zone. Folded, white and black layering	depth 116.90m : hornfel at contact zone. Folded, white and black layering
45.92	54.02	51.15	46.12	41.17	59.72	54.66	66.59	
12.33	23.21	13.77	17.16	13.43	16.16	14.13	14.83	
6.08	1.39	5.77	7.54	1.68	2.99	5.26	5.36	
0.21	0.01	0.21	0.19	0.12	0.03	0.13	0.04	
5.51	2.08	5.38	1.19	1.38	3.24	5.24	3.11	
24.45	6.62	11.65	18.69	19.65	5.86	10.56	1.06	
0.76	5.67	2.34	4.21	6.08	7.94	3.16	4.41	
0.47	2.03	4.43	0.49	0.19	0.17	4.08	1.51	
0.55	1.20	0.60	0.32	0.40	0.72	0.66	0.71	
0.11	0.14	0.21	0.09	0.06	0.16	0.22	0.14	
3.19	3.24	3.27	4.01	15.66	2.29	1.20	2.40	
99.58	99.61	98.78	99.99	99.82	99.29	99.31	100.15	
4.28			36.5	0.246	0.137	7.06	4.79	4.79
15			13.7	4.36	3.23	96.4	36.2	37.1
242			166	104	52.5	2557	288	291
8.78			2.12	0.608	0.513	8.11	11.9	12
2.34			2.02	1.31	0.69	1.6	1.83	1.83
8.94			11.1	4.26	14.4	10.3	8.45	8.51
0.661			0.851	0.322	1.17	0.714	0.632	0.623
10			3.91	1.25	2.6	17.7	36.6	36.8
23.2			11.2	3.26	4.97	51.4	79.3	79.2
3.02			2.08	0.406	0.789	5.77	8.6	8.6
2.21			2.84	1.36	2.07	5.41	371	372
11.7			9.71	1.57	3.3	23.5	30.8	30.9
1164			465	559	112	903	156	161
2.47			1.78	0.453	0.779	4.8	5.48	5.49
133			71.1	79.2	132	113	168	172
3.28			1.93	2.18	3.38	3.15	4.97	4.95
0.562			0.897	0.171	0.095	1.05	1.08	1.08
2.41			1.61	0.75	0.775	3.99	4.55	4.56
0.403			0.263	0.156	0.12	0.583	0.676	0.67
2.48			1.76	1.31	0.718	3.43	3.78	3.77
0.542			0.391	0.349	0.159	0.708	0.762	0.755
1.62			1.22	1.18	0.487	2.02	2.14	2.13
15.1			11.7	11.6	5.98	20.8	18.7	19.1
1.64			1.25	1.33	0.539	1.88	1.94	1.93
0.26			0.189	0.231	0.0981	0.299	0.305	0.304

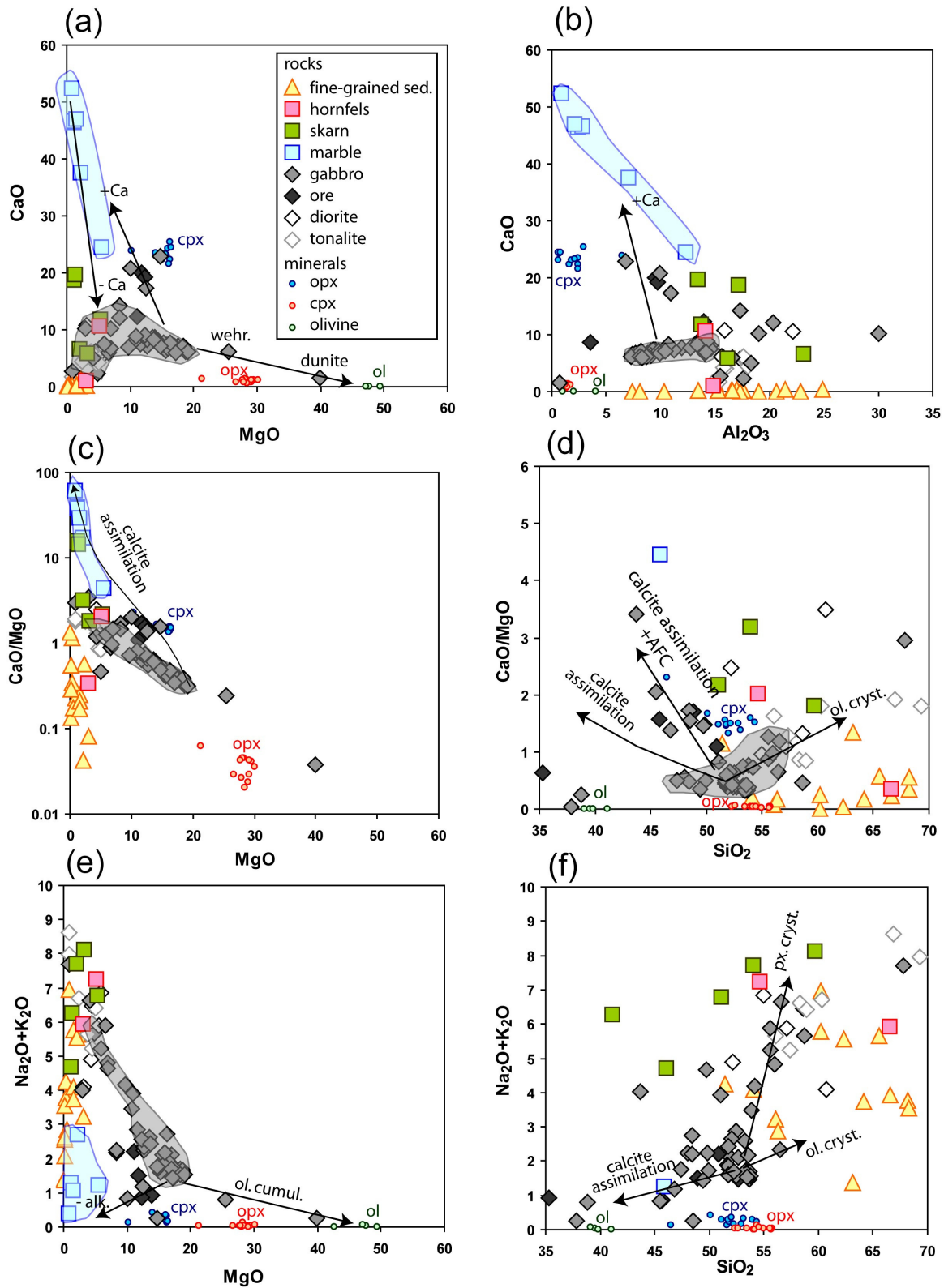


Figure 11 Composition chimique en éléments majeur des roches de l'intrusion d'Aguablanca, de certains de leurs minéraux et de leur encaissant (en wt%). AFC = Assimilation Cristallisation Fractionnée.

V.3. Analyses en éléments traces de l'auréole de contact

Les marbres

La Figure 12 présente les spectres de terres rares des marbres, skarns et hornfels de l'auréole de contact d'Aguablanca. Les concentrations sont normalisées à celles des chondrites (Evensen et al. 1978). Malgré de grandes différences de concentration en éléments traces, les marbres ont des spectres de terres rares qui présentent des formes très similaires. Ces spectres ont une pente négative assez faible pour les terres rares lourdes (Gd à Lu) et une pente négative plus importante pour les Terres Rares légères (La à Sm). Ils présentent tous une légère anomalie négative en europium, plus marquée pour les échantillons les plus riches en éléments traces. Cette forme de spectre de Terres Rares est très classique pour les roches sédimentaires argileuses (McLennan et al. 1990; Carpentier 2007). De plus, la concentration en éléments traces est parfaitement corrélée avec les quantités de SiO_2 et d' Al_2O_3 présentes dans la roche (Figure 14). Les marbres les plus purs sont également les plus pauvres en éléments traces (e.g. AGU17), les marbres les plus riches en silicium et aluminium sont également les plus riches en éléments traces. Sur les spectres multiéléments normalisés aux concentrations du manteau primitif (Hofmann 1988), les marbres montrent tous une forte anomalie positive en Sr et une forte anomalie négative en Nb-Ta (Figure 13). La plupart des échantillons présentent également une anomalie positive en Pb et en Zr-Hf.

Les skarns

Les teneurs en Terres Rares des skarns (Figure 12b) sont beaucoup plus contrastées que celles des marbres : sur les quatre échantillons analysés, deux (AGU14 et AGU20) montrent des spectres de terres rares comparables à ceux des marbres, avec toutefois une anomalie négative en europium plus prononcée pour AGU20. Les deux autres skarns présentent des spectres très particuliers : AGU13 a une forte anomalie positive en europium et un net déficit en La et Ce. Le spectre de terres rares de l'échantillon AGU19 présente une forte pente positive pour les terres rares lourdes. Sur les spectres multiéléments (Figure 13b), tous les skarns ont une forte anomalie positive en High Field Strength Elements (HFSE = Zr-Hf, Nb-Ta) ainsi qu'en Sr, Pb, et U.

Les hornfels (ou cornéennes)

Les deux hornfels que nous avons analysés ont des spectres de terres rares dont la forme est similaire à celle des spectres de terres rares des marbres (Figure 12c). Ils sont cependant bien plus riches en éléments traces. La Figure 14 montre que leur teneur en Lu est le reflet de leur teneur en SiO_2 . Leurs spectres multiéléments montrent par contre des formes assez contrastées à l'exception de l'anomalie négative en Nb-Ta qu'ils partagent (Figure 13c). Cette anomalie n'est pas aussi importante que celle observée dans les marbres.

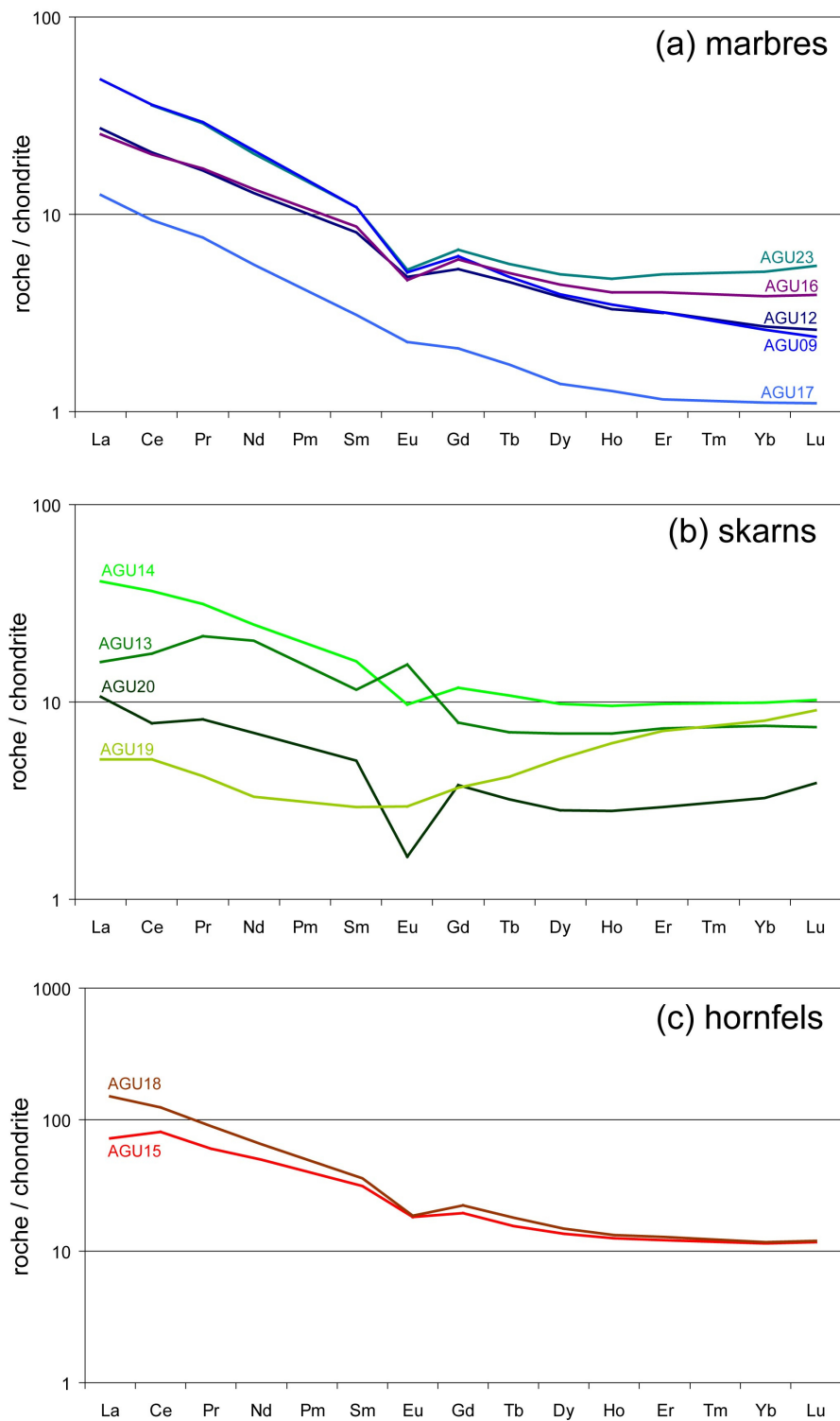


Figure 12 Spectres de terres rares des marbres, skarns et hornfels de l'auréole de contact d'Aguablanca. Les valeurs sont normalisées au manteau primitif d'après Evensen (1978).

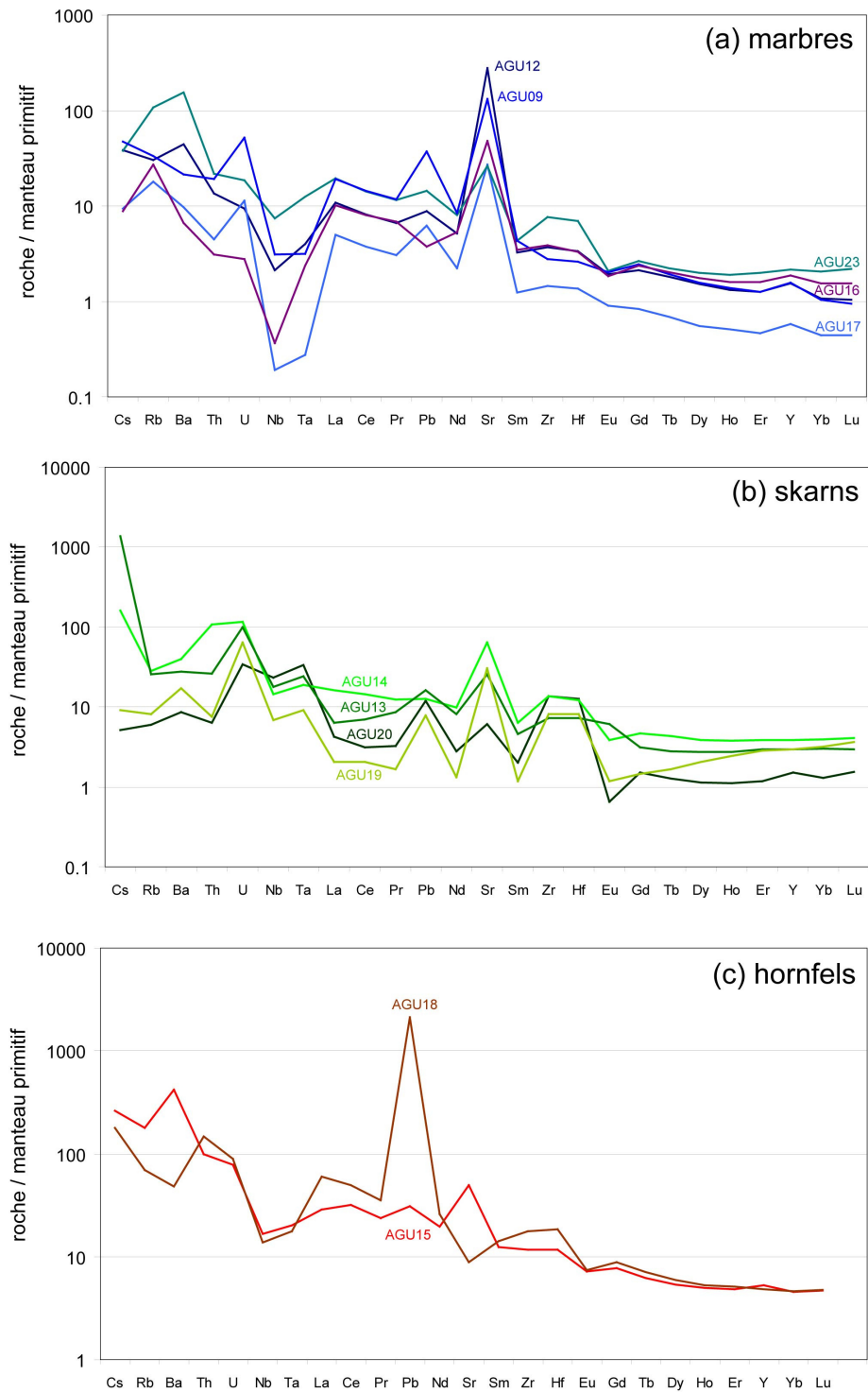


Figure 13 Spectres multiéléments des marbres, skarns et hornfels de l'auréole de contact d'Aguablanca. Les valeurs sont normalisées au manteau primitif d'après Hofmann (1988).

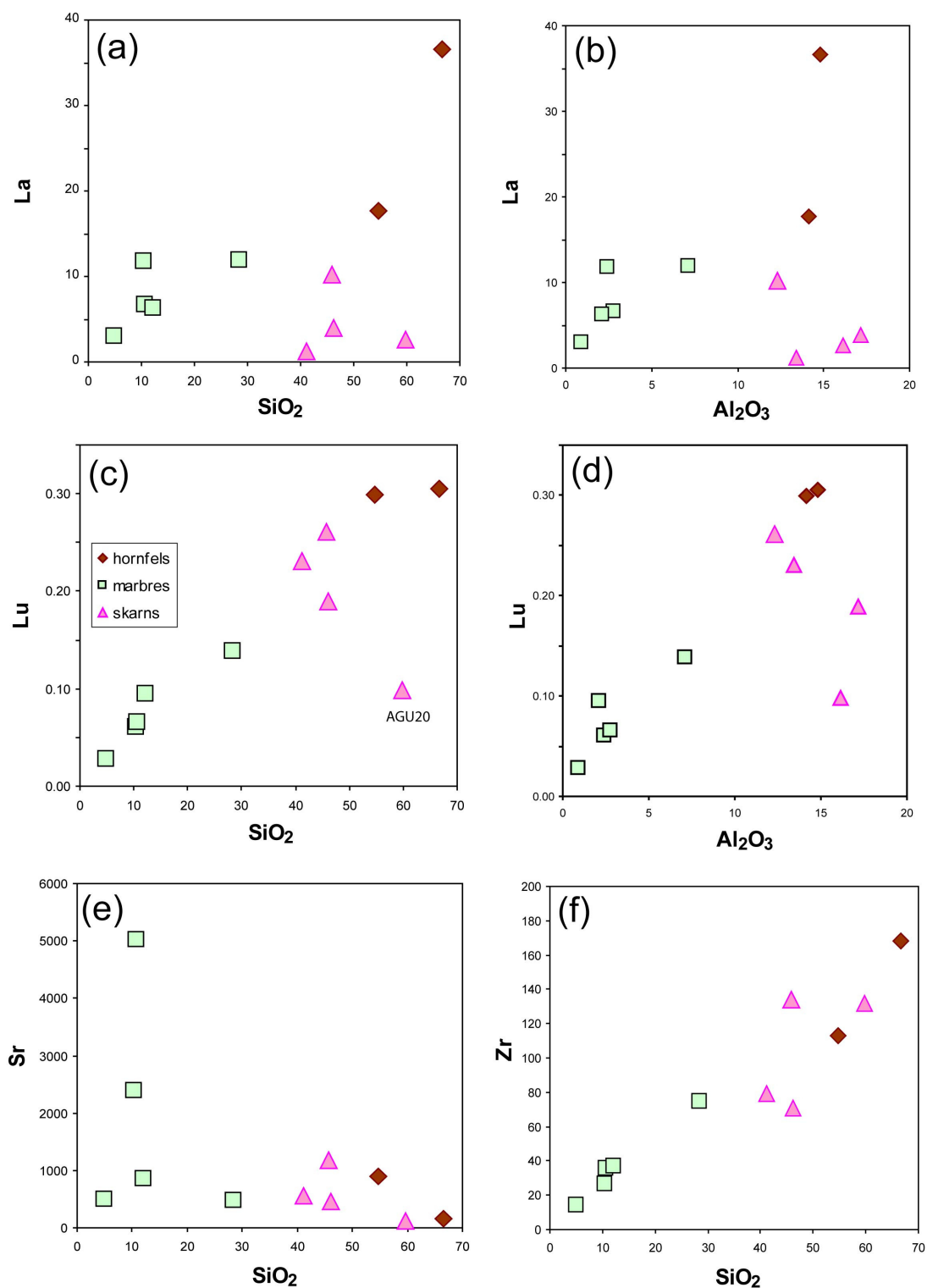


Figure 14 Concentrations en éléments traces (en ppm) des roches de l'auréole de contact d'Aguablanca en fonction des compositions chimiques en SiO₂ et Al₂O₃ (en wt%).

La Figure 14 montre qu'au premier ordre, les compositions en certains éléments traces ne dépendent que de la composition en SiO_2 et Al_2O_3 . Les spectres montrent tous des formes comparables et nous pensons que la composition globale en éléments traces ne dépend que de la proportion d'argiles dans le protolithe calcaire. Les teneurs en strontium sont d'autant plus importantes qu'il y a de la calcite. Plus les roches contiennent du silicium, moins elles contiennent de calcite et donc de strontium. Au contraire, les teneurs en La, Lu et Zr augmentent avec la proportion d'argiles (et avec la teneur en silice).

Nous pouvons cependant discuter de la complexité des spectres de terres rares des skarns AGU13 et AGU19. Leur singularité (forte anomalie positive en europium et net déficit en La et Ce (AGU13) et pente positive pour les terres rares lourdes (AGU19)) laisse supposer : (1) qu'ils dérivent de protolithes totalement différents des autres roches de l'auréole, (2) qu'ils ont subi une contamination importante ou (3) qu'ils ont constitué un système ouvert et que leur minéralogie ou les transferts chimiques ont conditionné leur composition en éléments traces.

Dans leur étude des minerais de wollastonite de Willsboro-Lewis (Etats-Unis), Whitney et Olmsted (1998) décrivent des roches appartenant à une auréole de contact dont la minéralogie a certaines similitudes avec la minéralogie des skarns d'Aguablanca. Trois grandes familles de skarns sont distinguées à partir de leurs compositions en Terres Rares. Certains spectres montrent un enrichissement en terres rares légères (spectres de types « L »), d'autres montrent un enrichissement en terres rares lourdes (spectres de type « H »), le troisième type de spectre présente une convexité (spectres de types « C ») avec un maximum au niveau du praséodyme (Pr) et une anomalie positive en europium (Eu). La Figure 15 montre les trois types de spectres (« L », « H » et « C » ou « C' ») et inclue également un spectre typique de grenat contenu dans les skarns (« G »). Ces trois familles de spectres correspondent assez fidèlement aux spectres que nous avons obtenus pour les skarns d'Aguablanca : le skarn AGU20 présente un spectre enrichi en terres rares légères de type L, le skarn AGU13 a un spectre de terres rares très similaire au type C. Enfin, le skarn AGU19 montre un spectre de terres rares de type H, enrichi en terres rares lourdes, même s'il comporte quelques différences avec notamment une pente négative des terres rares légères.

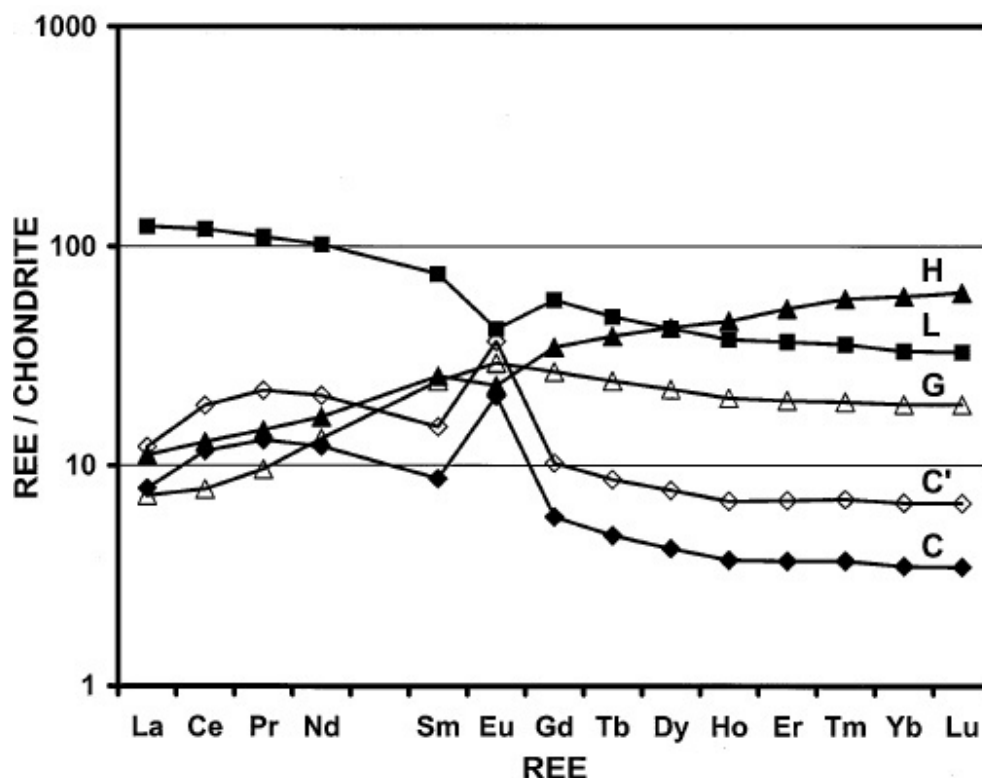


Figure 15 Spectres de terres rares représentatifs des skarns de Willsboro-Lewis, d'après Whitney et Olmsted (1998).

Whitney et Olmsted (1998) interprètent ces trois familles de spectres comme des témoins de processus de métasomatisme distincts :

(a) Les spectres de type L sont dans le cas de Willsboro-Lewis très similaires aux spectres de l'encaissant. Whitney et Olmsted (1998) estiment que ces spectres montrent que les terres rares ont été relativement immobiles et ont gardé leur distribution initiale. Cette interprétation est valable dans le cas d'Aguablanca également, car le skarn AGU20 montre un spectre très similaire à ceux des marbres, des hornfels, et probablement à ceux de l'encaissant « moyen ».

(b) Les spectres de type C, font l'objet d'une modélisation complexe dans la publication de Whitney et Olmsted (1998). Leur conclusion est que ces spectres résultent de la mobilisation de terres rares légères en solution durant la croissance des minéraux hydrothermaux et principalement du grenat (andradite). L'anomalie positive en europium serait la signature du fluide qui a mobilisé les terres rares. Whitney et Olmsted (1998) rappellent que les spectres de type C sont identiques à ceux observés dans des grenats hydrothermaux par Jamveit et Hervig (1994), attribués à un fractionnement lors du partage fluide-surface du minéral. L'échantillon AGU13 qui possède un spectre de type C possède 31% de grenat. L'explication de Whitney et Olmsted (1998) est donc raisonnable pour expliquer la composition en terres rares de cet échantillon.

(c) Les spectres de type H sont interprétés par Whitney et Olmsted (1998) comme liés à la dissolution hydrothermale de calcite et éventuellement de wollastonite. La distribution des terres rares observées témoigne d'une concentration des silicates formés lors du métamorphisme de contact par soustraction de calcite. La présence de chlorite abondante dans l'échantillon AGU19 qui présente un spectre de type H, est un indice de circulation de fluide. J'estime donc que l'échantillon AGU19 a pu subir une dissolution hydrothermale de calcite qui expliquerait la forme de son spectre de terres rares. Ce modèle permet également d'expliquer les anomalies positives en HFSE réputées immobiles. Leur enrichissement dans l'échantillon AGU19 serait un simple effet de concentration après soustraction de calcite.

En conclusion, à l'exception des concentrations en éléments traces de deux skarns, qui témoignent de processus metasomatiques particuliers, les concentrations en éléments traces des échantillons de l'auréole de contact d'Aguablanca sont remarquablement reliées à leur composition chimique en Al_2O_3 et SiO_2 . Ceci est une preuve que les éléments traces ont été relativement immobiles lors du métamorphisme de contact et que leurs concentrations sont liées à la proportion d'aluminium et de silicium (c'est-à-dire d'argile) du protolithe.

VI. Discussion

VI.1. Contamination probable de l'intrusion par des carbonates et implications métallogéniques

L'analyse en éléments majeurs de l'intrusion montre quelques échantillons anormalement riches en calcium (avec un rapport CaO/MgO élevé voir Figure 11c et d). Les résultats expérimentaux de Iacono Marziano et al. (2007) montrent que de tels enrichissements sont observés lors de l'assimilation de calcaire par un magma basique. Dans leurs expériences, Iacono Marziano et al. (2007) montrent que cette assimilation conduit à une cristallisation de silicates calciques parmi lesquels des diopsides.

Nous pensons que les roches anormalement riches en CaO sont les témoins d'une assimilation de carbonates (marbres) qui expliquerait à la fois la hausse de la teneur en CaO , mais également les baisses des teneurs en SiO_2 et en MgO dans le magma liées à la cristallisation de diopside selon la réaction :



Les faibles concentrations en éléments alcalins observées pour les roches riches en CaO peuvent être le résultat d'un effet de dilution.

Dans le cas de la teneur en silice, les teneurs observées dans les roches riches en calcium sont légèrement supérieures à celles attendues lors d'un mélange avec les carbonates. La teneur en silice peut avoir été rééquilibrée lors d'un processus d'assimilation-cristallisation-fractionnée (AFC) comme indiqué dans la Figure 11d.

Nous proposons donc qu'en plus de l'assimilation de sédiments terrigènes riches en sulfure (Casquet et al. 2001), une certaine quantité de calcaire a été incorporée dans le magma. L'essentiel des compositions observées dans l'intrusion s'expliquent à partir de processus de (1) accumulation (e.g. dunite, wehrlite), (2) cristallisation fractionnée (tendance générale de l'intrusion), (3) assimilation de carbonates (roches riches en CaO).

Wentzel et al. (2002) et Ganino et al. (2008) ont montré que l'assimilation d'une faible quantité de carbonates entraîne une baisse de la fugacité en oxygène d'un magma basique. La solubilité des sulfures dépend fortement de la fugacité en oxygène. Un scénario possible serait : (1) l'assimilation de sédiments terrigènes augmente la teneur du magma en sulfures, (2) l'assimilation de carbonate abaisse la solubilité des sulfures qui cristallisent.

VI.2. Complexité de l'auréole de contact liée à l'hétérogénéité du protolithe composé d'un mélange de calcaire et d'ardoise

Le protolithe de certaines roches de l'auréole de contact est un mélange de calcite et d'ardoise

L'auréole de contact associée à l'intrusion d'Aguablanca est pétrologiquement très hétérogène. A l'exception de deux skarns, nous estimons que l'hétérogénéité est liée à la diversité des protolithes plutôt qu'à des processus de métasomatisme (voir description des compositions en éléments traces). Cependant, on constate que la plupart des roches de l'auréole de contact ont un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ proche de 4 (pente ¼ dans la Figure 17a). Un tel rapport est identique au rapport moyen des roches sédimentaires argileuses (ardoises) mesuré par Nägler (1995), même si le champ de composition des roches sédimentaires argileuses est vaste. Aussi nous proposons que les roches de l'auréole de contact qui présentent un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ proche de 4 proviennent d'un mélange entre un pôle carbonaté (calcite pure) et un pôle argileux (moyenne des ardoises). Ces roches s'alignent entre la composition d'un calcaire pur (calcite : 0 wt% SiO_2 ; 0 wt% Al_2O_3) et la composition des ardoises (65 wt% SiO_2 ; 16.5 wt% Al_2O_3).

La Figure 17a montre les skarns AGU01, AGU13, AGU19, AGU20 et le hornfels AGU18 ne sont pas sur la droite de mélange calcite - ardoise. Ces roches ont des rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ très différents de celui de la moyenne des ardoises. Elles peuvent (1) dériver de protolithes pour lesquels nous n'avons pas d'information, (2) représenter un système ouvert dans lequel le silicium et l'aluminium ont été fractionnés par du métasomatisme ou (3) résulter du mélange de calcite et d'ardoise de composition très différente à la composition moyenne des ardoise.

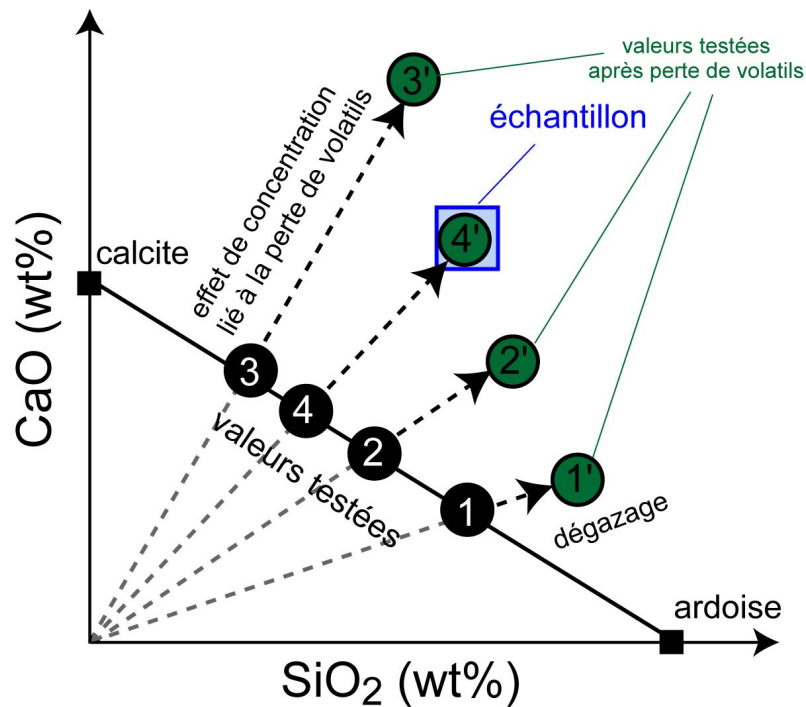
Au contraire, les marbres AGU14, AGU16, AGU17 et AGU23, le skarn AGU11 et le hornfels AGU15 sont sur la droite de mélange calcite –

moyenne des ardoises. Leur composition peut être considérée comme le résultat d'un simple mélange entre ces deux pôles.

Un modèle inverse permet de calculer les proportions de calcite et d'ardoise dans les protolithes

Précisons dans un premier temps les proportions théoriques de calcite et d'ardoise qui ont formé les protolithes de ces roches. Il ne suffit pas pour cela de se baser sur les concentrations actuelles des roches de l'auréole de contact : il faut prendre en compte l'effet de « concentration » liée à la diminution de la perte au feu. Les roches de l'auréole de contact ont proportionnellement plus de SiO_2 et d' Al_2O_3 que leur protolithe car durant l'épisode de métamorphisme de contact des éléments volatils ont été libérés et les teneurs en oxydes ont été concentrées. Pour avoir une idée de la composition du protolithe, il convient donc (1) de tester des teneurs plus faibles que celles mesurées en SiO_2 et Al_2O_3 , (2) de calculer la teneur en volatils du mélange calcite-ardoise correspondant aux teneurs de SiO_2 et Al_2O_3 choisies, (3) de comparer cette teneur en volatils à la perte au feu observée dans la roche métamorphisée et d'en déduire le facteur de concentration des autres éléments (4) enfin, on peut comparer les teneurs théoriques du mélange après la perte de volatils aux valeurs mesurées. Cette procédure est décrite dans la Figure 16.

J'ai réalisé une inversion de mes données me permettant d'ajuster la proportion du mélange calcite – ardoise, afin qu'après l'épisode de métamorphisme de contact (et la perte d'une partie des éléments volatils), les teneurs en SiO_2 et CaO théoriques soient les plus proches des valeurs mesurées. Les résultats sont présentés dans le tableau 3. Ce modèle nous apprend par exemple que le marbre AGU23 correspond à un protolithe composé de 40.4% d'ardoise (et 59.6% de calcite) ayant subi une diminution de sa teneur en volatils qui est passée de 27.9 wt% (valeur calculée grâce au mélange calcite-ardoise) à 20.07 wt% (valeur mesurée dans l'échantillon). Cette perte en volatils a concentré les autres éléments. La teneur en SiO_2 est passée de 26.43 wt% à 29.37 wt% et la teneur en CaO est passée de 33.41 wt% à 37.12 wt%. Les valeurs après concentration sont assez proches de la composition réelle du marbre : 28.41wt% SiO_2 et 37.48 wt% CaO .



$$\text{"perte de volatils"} = \text{LOI}_{\text{théorique du mélange}} - \text{LOI}_{\text{mesurée dans l'échantillon}}$$

Figure 16 Modèle permettant de calculer la composition du protolithe : lors de la perte de volatils (diminution de la perte au feu), les éléments non-volatils sont concentrés dans la roche (flèches sur la figure). Pour calculer la composition du protolithe d'un échantillon nous testons plusieurs proportions de mélange calcite – ardoise (ronds noirs numérotés de 1 à 4) pour lesquelles : (1) On calcule la « teneur en volatils » (moyenne pondérée des pertes au feu de la calcite et de l'ardoise). (2) On compare cette teneur en volatils à la perte au feu observée dans la roche métamorphisée et on en déduit la perte de volatils liée au métamorphisme. (3) On calcule le facteur de concentration pour les autres éléments. (4) On compare les teneurs théoriques en CaO (signature du composant calcite) et SiO₂ (signature de l'argile) après la perte de volatils à celles mesurées dans l'échantillon (carré bleu). Lorsque les teneurs théoriques sont proches des concentrations mesurées, on estime que le mélange calcite-ardoise testé est un bon analogue du protolithe. Dans la figure, après la perte de volatils, les premières valeurs testées (1 et 2) ont trop de SiO₂ et pas assez de CaO, la troisième a trop de CaO et pas assez de SiO₂. La composition n°4 est, après la perte de volatils, très proche de la composition mesurée dans l'échantillon. C'est un bon analogue de protolithe pour l'échantillon considéré.

Tableau 3 Résultats du calcul de proportion de calcite et d'ardoise dans les protolithes des roches de l'auréole d'Aguablanca. Composition calculée avant libération de volatils et après libération de volatils (pour que la perte au feu corresponde à la valeur mesurée actuellement), et composition mesurée.

	calcite ¹	moyenne ardoise ²	AGU17			AGU16			AGU23		
			mélange avec 8.3% d'ardoise	après libération de volatils	composition mesurée	mélange avec 18.9% d'ardoise	après libération de volatils	composition mesurée	mélange avec 40.4% d'ardoise	après libération de volatils	composition mesurée
SiO ₂	0.00	65.39	5.43	5.6	4.93	12.38	12.9	12.16	26.43	29.37	28.41
Al ₂ O ₃	0.00	16.47	1.37	1.4	0.92	3.12	3.2	2.13	6.66	7.40	7.13
Fe ₂ O ₃	0.00	4.90	0.41	0.4	0.75	0.93	1.0	1.07	1.98	2.20	1.50
MnO			0.00	0.0	0.07	0.00	0.0	0.11	0.00	0.00	0.13
MgO	0.00	0.99	0.08	0.1	0.86	0.19	0.2	1.60	0.40	0.44	2.23
CaO	55.92	0.23	51.29	52.8	52.26	45.37	47.3	46.97	33.41	37.12	37.48
Na ₂ O	0.00	0.94	0.08	0.1	0.09	0.18	0.2	0.44	0.38	0.42	0.54
K ₂ O	0.00	2.94	0.24	0.3	0.29	0.56	0.6	0.61	1.19	1.32	2.14
TiO ₂	0.00	0.91	0.08	0.1	0.05	0.17	0.2	0.10	0.37	0.41	0.29
P ₂ O ₅	0.00	0.12	0.01	0.0	< L.D.	0.02	0.0	< L.D.	0.05	0.05	< L.D.
PF	43.95	4.30	40.66	39.09	39.09	36.44	33.55	33.55	27.92	20.07	20.07
Total	99.87	97.17	99.65	99.85	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32

	AGU14			AGU11			AGU15		
	mélange avec 61.5% d'ardoise	après libération de volatils	composition mesurée	mélange avec 76% d'ardoise	après libération de volatils	composition mesurée	mélange avec 80% d'ardoise	après libération de volatils	composition mesurée
SiO ₂	40.19	48.42	45.92	49.71	55.86	51.15	52.31	58.78	54.66
Al ₂ O ₃	10.12	12.20	12.33	12.52	14.07	13.77	13.18	14.80	14.13
Fe ₂ O ₃	3.01	3.63	6.08	3.72	4.18	5.77	3.92	4.40	5.26
MnO	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.13
MgO	0.61	0.73	5.51	0.75	0.84	5.38	0.79	0.89	5.24
CaO	21.69	26.14	24.45	13.58	15.26	11.65	11.37	12.77	10.56
Na ₂ O	0.58	0.69	0.76	0.71	0.80	2.34	0.75	0.84	3.16
K ₂ O	1.81	2.18	0.47	2.23	2.51	4.43	2.35	2.64	4.08
TiO ₂	0.56	0.68	0.55	0.69	0.78	0.60	0.73	0.82	0.66
P ₂ O ₅	0.07	0.09	0.11	0.09	0.10	0.21	0.09	0.10	0.22
PF	19.58	23.59	3.19	13.80	15.51	3.27	12.23	13.74	1.20
Total	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32	99.32

¹ d'après Deer et al (1998)

² d'après Nägler et al. (1995)

Les prédictions du modèle sont fidèles aux observations

Dans la Figure 17, la courbe rouge montre les compositions théoriques après métamorphisme de contact des protolithes calculés comme mélanges de calcite et d'ardoise. Cette courbe est obtenue en prenant en compte uniquement les marbres AGU14, AGU16, AGU17 et AGU23, le skarn AGU11 et le hornfels AGU15 qui dérivent de protolithes ayant des proportions d'ardoise respectives de 61.5%, 18.9%, 8.3%, 40.4% 76.0% et 80.0%.

Comme déjà observé dans le tableau 3, on remarque que le modèle explique très bien les compositions des échantillons de marbre. Les compositions des marbres sont toujours très proches de la courbe rouge qui décrit les compositions théoriques de mon modèle. Pour les roches plus riches en silice (skarn et hornfels), les compositions prédites par le modèle sont globalement très proches des compositions observées à l'exception du calcium pour lequel on constate des valeurs plus élevées dans les prédictions du modèle que dans les échantillons de roche.

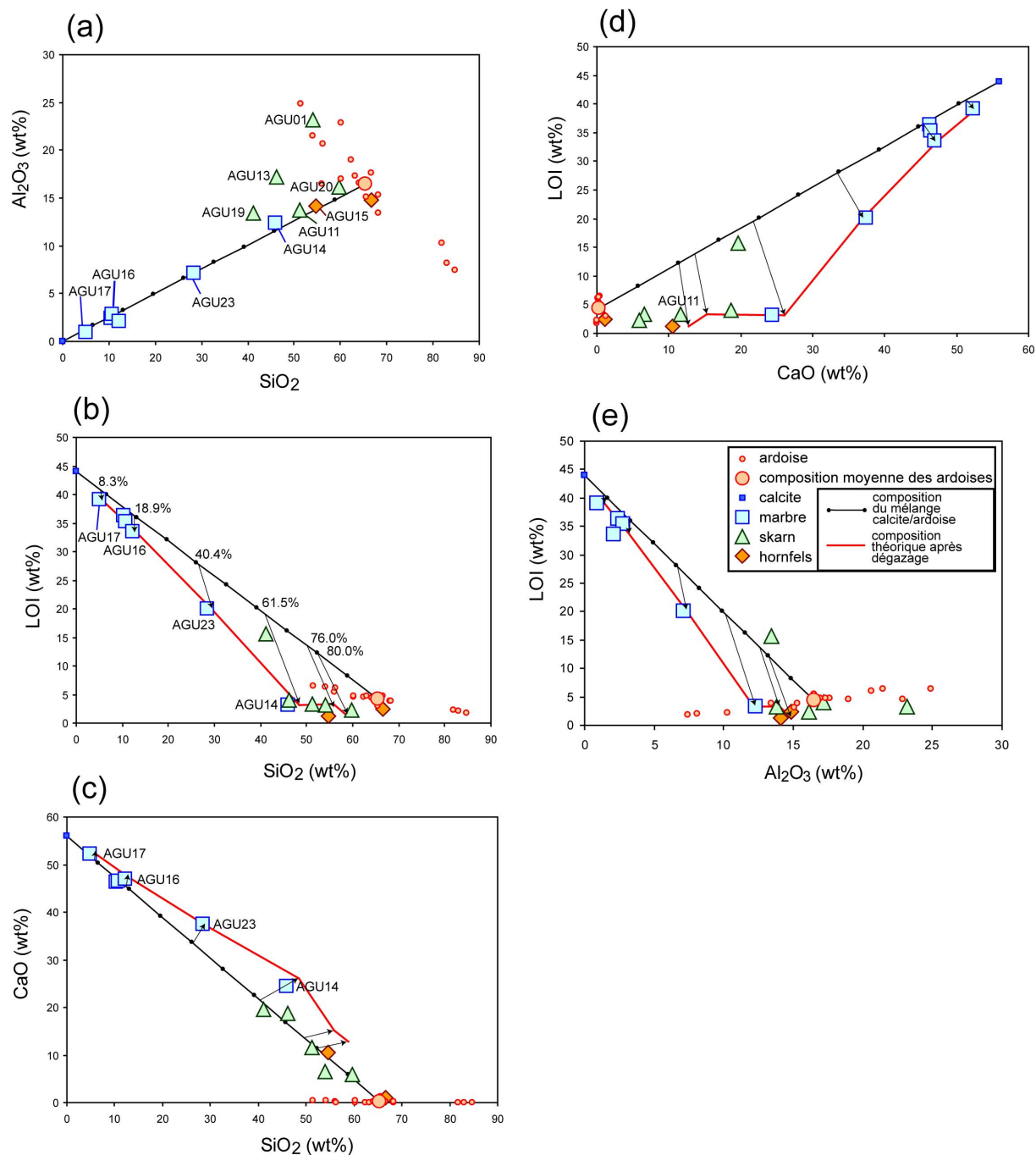


Figure 17 Composition en éléments majeurs des roches de l'encaissant d'Aguablanca. Le modèle de mélange calcite/ardoise est représenté par le trait noir. Les résultats attendus après l'événement de métamorphisme de contact est représenté par le trait rouge. Les analyses des ardoises sont d'après Nägler et al. (1995).

VI.3. Estimation du dégazage du protolithe pour quelques échantillons de l'auréole de contact d'Aguablanca

Dans la Figure 17b,d et e, la quantité de volatils libérée lors du métamorphisme de contact correspond à la différence de perte au feu entre les valeurs théoriques du protolithe avant dégazage (droite de mélange calcite – ardoise) et les valeurs théoriques du protolithe après dégazage (trait en rouge sur les figures) équivalentes aux valeurs de perte au feu observées.

Nous remarquons que le dégazage associé au métamorphisme de contact est d'autant plus important que les teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 sont élevées et que la teneur en CaO est basse. La perte au feu des marbres baisse d'environ 2 wt% alors que celle des skarns baisse d'environ 14 wt%. On peut interpréter la corrélation entre teneur en silice et quantité de volatils libérés de deux façons :

(a) Dans les roches riches en silicium et aluminium, le principal volatil est l'eau tandis que dans les roches riches en calcium, le principal élément volatil est le dioxyde de carbone. L'évolution de la diminution de la perte au feu observée pourrait être expliquée si la déshydratation est plus efficace que la décarbonatation.

(b) Dans les calcaires purs, les températures nécessaires à la décarbonatation (formation de chaux) ne sont pas atteintes. Dans les calcaires impurs, la formation de silicates calciques est possible dans la gamme de température associée au métamorphisme de contact. Elle libère du dioxyde de carbone. La présence de silice rend possible le dégazage.

La Figure 18 montre la proportion en élément volatils (eau et dioxyde de carbone) en fonction de la proportion de calcite et de composant argileux (ardoise). Cette courbe présente simplement les résultats d'un mélange entre la calcite ayant 44.0 wt% de perte au feu liée exclusivement au dioxyde de carbone, et l'ardoise ayant 4.30 wt% de perte au feu que nous estimons liée exclusivement à l'eau.

Même pour un mélange de 80% d'ardoise avec 20% de calcite, la perte au feu est principalement liée au dioxyde de carbone ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) > 75\%$). L'eau est un composant minoritaire (~4 wt%). Ainsi, la différence de perte de volatils entre les roches riches en silice et celles pauvres en silice lors du métamorphisme de contact ne peut pas être expliquée par le fait que la déshydratation soit plus efficace que la décarbonatation.

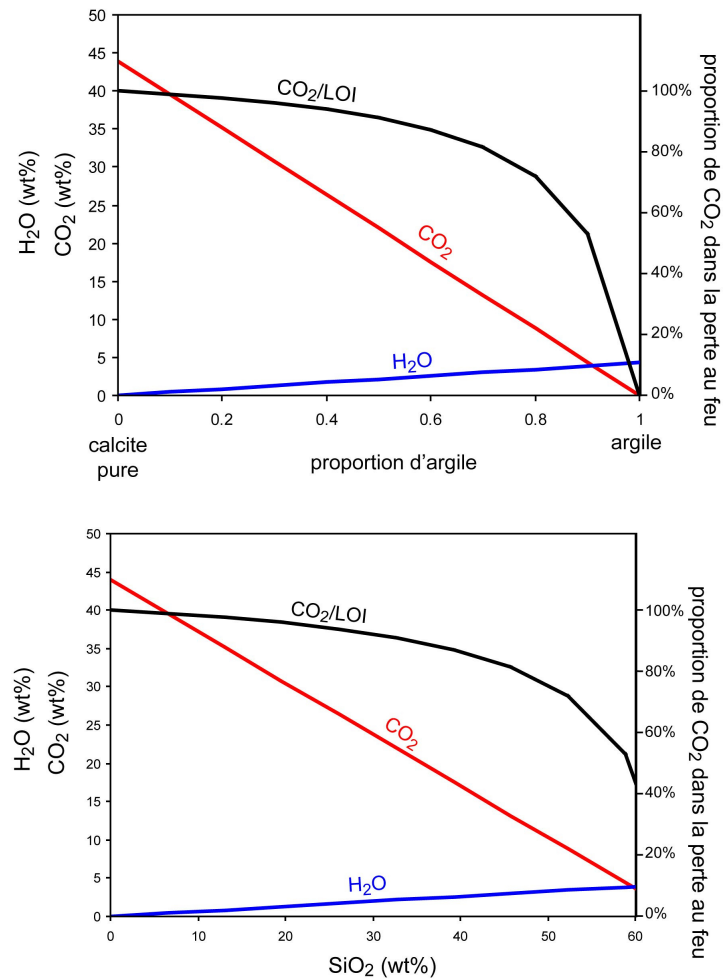


Figure 18 Composition en éléments volatils en fonction de la proportion calcite-argile (ardoise) et en fonction de la teneur en silice.

Pour tester la deuxième hypothèse, j'ai utilisé le logiciel winTWQ version 2.32 (Berman 2007) qui permet de recenser les réactions possibles dans des systèmes chimiques de composition donnée.

Lorsque l'on considère des réactions faisant intervenir l'eau et le dioxyde de carbone, les températures d'équilibre dépendent de la pression mais également de la composition relative en eau et dioxyde de carbone. La Figure 19 montre que pour des phénomènes de faible profondeur, la pression a relativement peu d'influence sur les températures d'équilibre des réactions dans le système Ca-Mg-Si-Al-C-H-O. Ainsi, j'ai choisi de fixer la pression ($P=1000$ bars) et d'étudier l'évolution des systèmes chimiques en fonction de la température et de la proportion molaire de CO₂ comme présenté en Figure 20.

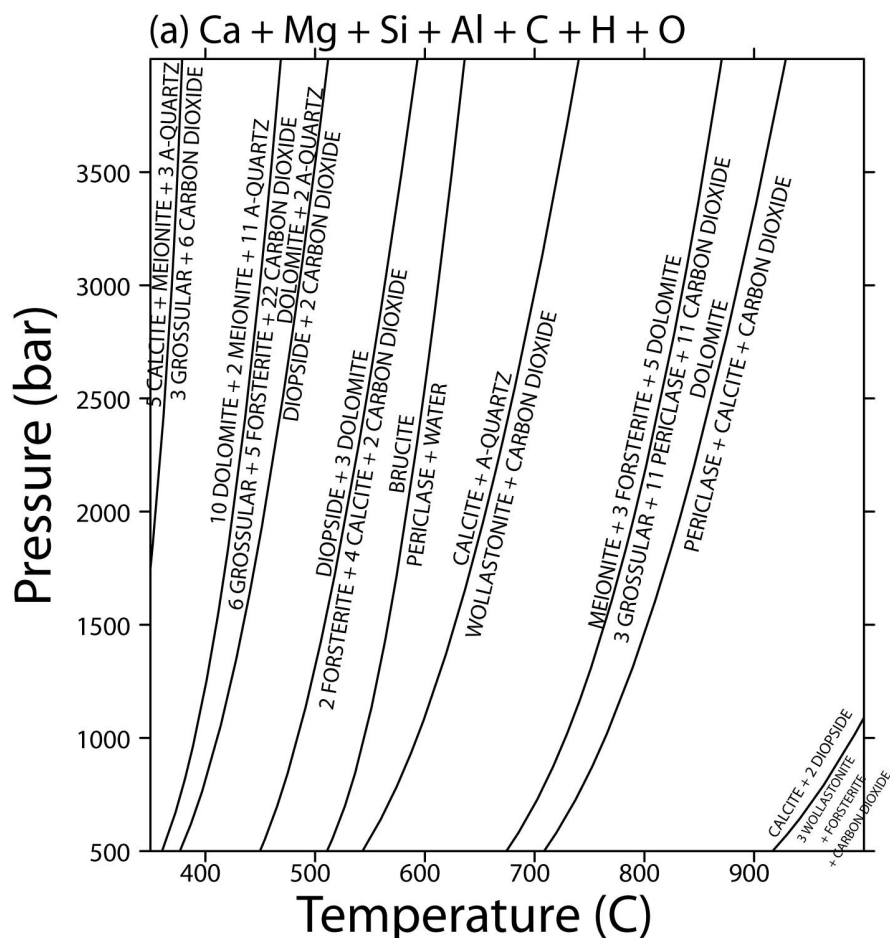


Figure 19 Dépendance à la pression des températures d'équilibre des réactions dans le système Ca-Mg-Si-Al-C-H-O lorsque la pression partielle en CO_2 est égale à la pression partielle en H_2O .

La Figure 20 présente les températures d'équilibre en fonction de la proportion molaire de CO_2 des réactions minéralogiques impliquant le dioxyde de carbone dans les systèmes chimiques Mg-Ca-C-H-O (~dolomie pure), Ca-C-H-O (~calcaire pur), Mg-Ca-C-H-O-Si (~dolomie siliceuse), Ca-C-H-O-Si (calcaire siliceux), Mg-Ca-C-H-O-Si-Al (~dolomie contenant des aluminosilicates), et Ca-C-H-O-Si-Al (calcaire contenant des aluminosilicates). Les courbes d'équilibre ont été obtenues avec le logiciel winTWQ en fixant arbitrairement la pression à 1000 bars. L'objectif n'est pas de déterminer avec précision les températures d'équilibre mais de comparer qualitativement les réactions minéralogiques ayant lieu dans des systèmes purs (dolomie pure ou calcaire pur) avec les réactions minéralogiques ayant lieu dans des systèmes impurs (dolomie ou calcaire contenant des aluminosilicates par exemple).

Dans les systèmes purs, le nombre de réactions chimiques est très limité : aucune réaction n'a lieu dans le cas d'un calcaire pur dans la gamme de température considérée. Dans le cas d'un calcaire dolomitique pur (système Mg-Ca-C-H-O), seules les réactions de décarbonatation de la dolomie en

calcite + périclase ou en calcite + brucite sont recensées. La Figure 20a montre également la courbe d'hydratation du périclase en brucite.

Lorsque de la silice est introduite dans le système, de nouveaux équilibres chimiques apparaissent. Dans le cas d'un calcaire siliceux, la réaction de formation de wollastonite à partir de calcite et de quartz permet le dégazage de CO₂ pour des températures allant de 400 à 650°C selon la proportion molaire de dioxyde de carbone. Dans le cas d'une dolomie siliceuse, de la wollastonite peut être formée également à partir de dolomite et quartz. Une réaction de plus basse température (400 à 450°C) permet la formation de diopside à partir de dolomite et quartz. Ce diopside réagit à son tour avec de la dolomite à plus haute température (~500°C) et forme de la forstérite. Les réactions de formation de silicates calciques (wollastonite), magnésiens (forstérite) ou mixtes (diopside) permettent la dissociation des carbonates et la libération de dioxyde de carbone.

Lorsque de l'aluminium est ajouté au système (Figure 20e et f), des almino-silicates peuvent être formés. Il s'agit principalement des grenats (grossulaire) et scapolites (méionite) tels que nous avons pu en observer dans l'auréole de contact d'Aguablanca. Ces aluminosilicates sont formés à des températures relativement basses (<400°C) lors de réactions de décarbonatation de la calcite.

En conclusion, la Figure 20 montre que l'ajout de silicium et d'aluminium dans des calcaires rend possible toute une gamme de réactions chimiques qui forment des silicates et aluminosilicates calciques. Dans un contexte d'auréole de contact, un calcaire « impur » qui contient une proportion de minéraux argileux est d'autant plus décarbonaté qu'il contient du silicium et de l'aluminium.

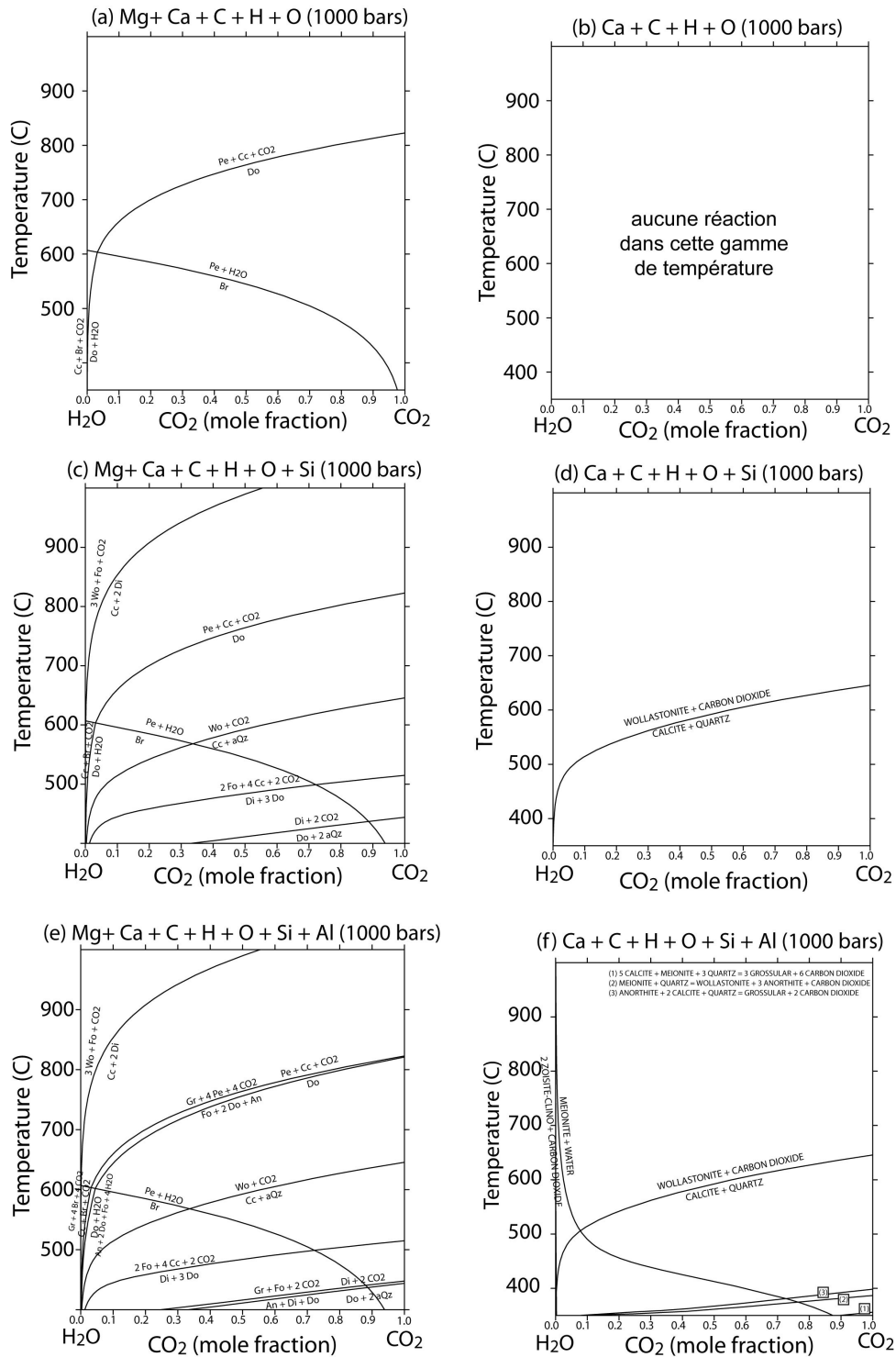


Figure 20 Températures d'équilibre des réactions à 1000 bars en fonction de la fraction molaire de CO₂ pour des compositions de dolomie pure (a), calcaire pur (b), dolomie siliceuse (c), calcaire siliceux (d), dolomie contenant silicium et aluminium (e) et calcaire contenant silicium et aluminium (f). D'après winTWQ 2.32 (Berman, 2007).

VI.4. Extrapolation pour estimer le dégazage global de l'auréole de contact d'Aguablanca

Malgré la complexité de l'auréole de contact d'Aguablanca, on peut proposer une quantification du dégazage de dioxyde de carbone total lié au métamorphisme. La Figure 6 présente une carte géologique du complexe de Santa Olalla et la Figure 8 montre une coupe synthétique de l'auréole de contact d'Aguablanca. Ces deux documents permettent d'estimer que l'auréole de contact d'Aguablanca a une épaisseur d'environ 300 m et une profondeur d'environ 500 m. En faisant l'hypothèse que ces dimensions sont conservées sur toute la longueur du contact (environ 3500 m d'après la Figure 6), le volume total d'encaissant métamorphisé est $\sim 0.52 \text{ km}^3$. En supposant que la densité moyenne des roches de l'encaissant est 2700 kg/m^3 , on trouve que la masse totale de l'auréole de contact est $\sim 1420 \text{ Mt}$.

D'après la Figure 8, on peut supposer que l'auréole est constituée de $\sim 8\%$ de skarn et $\sim 92\%$ de marbre. Nous avons montré que lors du métamorphisme de contact, les marbres libèrent $\sim 2 \text{ wt\%}$ de volatils (essentiellement CO_2), tandis que les skarns libèrent $\sim 14 \text{ wt\%}$ de volatils (la composition des volatils est $\sim 70\% \text{ CO}_2 + 30\% \text{ H}_2\text{O}$). Nous pouvons ainsi calculer la masse totale de CO_2 libérée :

$$\text{MCO}_2 = (0.08 \times 1420 \text{ Mt}) \times 0.02 + (0.92 \times 1420 \text{ Mt}) \times 0.14 \times 0.7 \sim 37 \text{ Mt}$$

Le dégazage total de l'auréole de contact d'Aguablanca est de l'ordre de 37 Mt. Cette valeur est très faible (1) à cause du faible volume d'encaissant métamorphisé et (2) à cause de la nature de l'encaissant (un calcaire globalement assez pur) qui ne libère pas facilement du dioxyde de carbone.

VI.5. Comparaison avec Panzhihua et synthèse sur l'évolution des carbonates argileux lors du métamorphisme de contact

Afin de comparer la mise en place d'une intrusion basique dans des calcaires argileux (Aguablanca) avec la mise en place d'une intrusion basique dans des dolomies (faiblement argileuses), j'ai réalisé un modèle de mélange pour les protolithes de Panzhihua entre un pôle dolomitique pur et un pôle argileux (« marlstone » échantillonné dans la région de Panzhihua). Les résultats sont présentés sur la Figure 21.

Contrairement à Aguablanca, les échantillons de l'auréole de contact de Panzhihua sont très hydratés. La comparaison de leur perte au feu ne permet pas d'estimer directement la quantité de dioxyde de carbone émis mais doit subir une correction liée à l'addition d'eau. C'est le cas des marbres à brucite. Durant l'épisode de métamorphisme de contact, il y a eu une intense décarbonatation de la dolomie en périclase qui a abaissé sensiblement la perte au feu de la roche. L'hydratation du périclase en brucite a rétabli une perte au feu de la roche plus proche de la perte au feu initiale du protolithe.

Une correction de l'effet d'hydratation montre que l'encaissant dolomitique de Panzhihua s'est comporté d'une façon très différente de l'encaissant calcaire d'Aguablanca. Dans le cas des dolomies, la décarbonatation est d'autant plus importante que la dolomie est pure. La réaction de formation du périclase à partir de la dolomite est la principale émettrice de dioxyde de carbone, devant les réactions de formation des silicates calco-magnésiens.

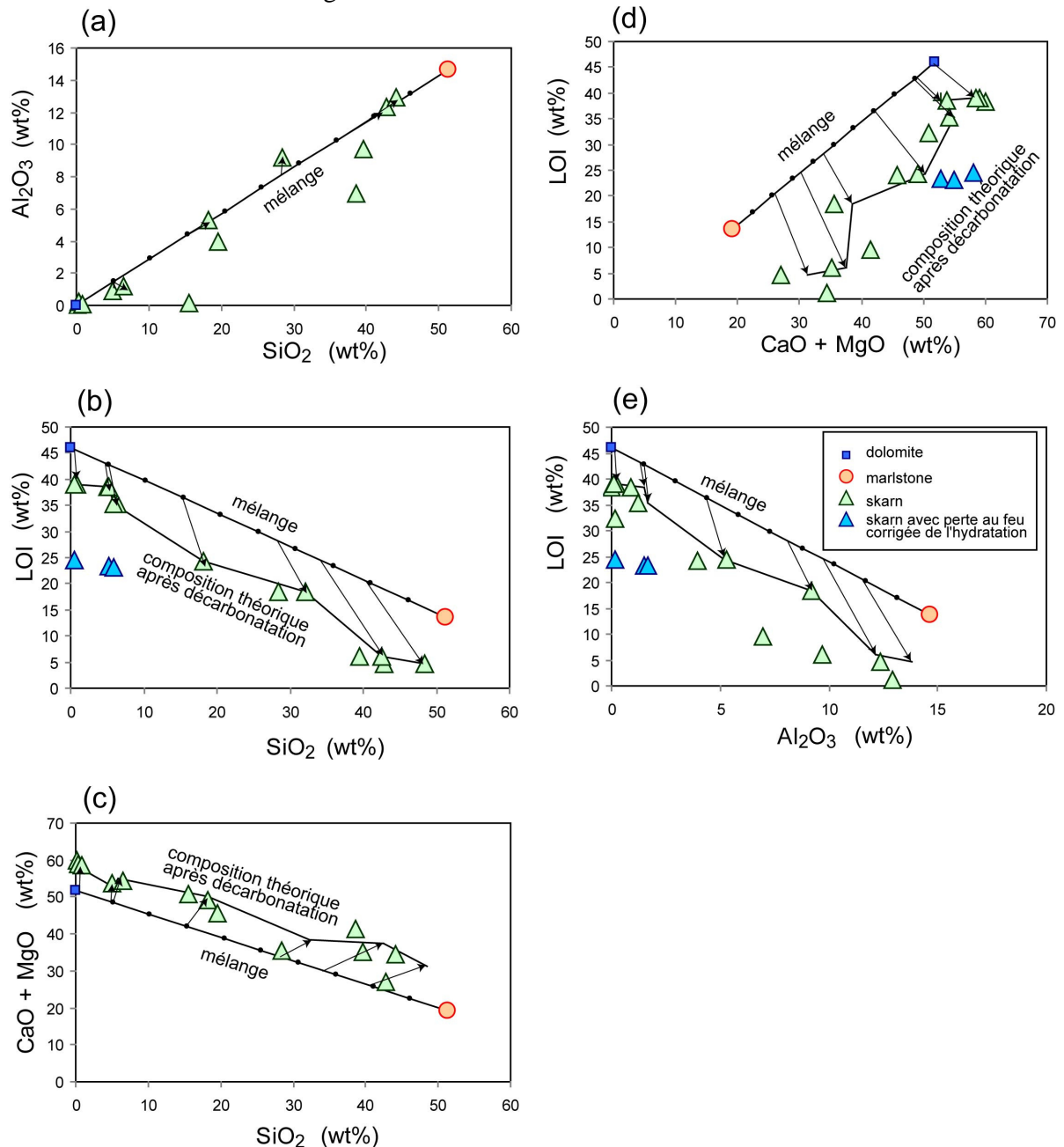


Figure 21 Composition en éléments majeurs des roches de l'auréole de Panzhihua. Le modèle de mélange dolomite/marlstone est représenté par le trait noir. Les résultats attendus après l'événement de métamorphisme de contact sont également représentés (ligne noire discontinue).

La Figure 22 fait la synthèse des observations faites pour Aguablanca et Panzhihua. Dans des diagrammes triangulaires dont les pôles sont SiO_2 – MgO – CaO (Figure 22a) et composant argileux (ardoise ou marlstone) – dolomite – calcite (Figure 22b), la position des points représente la composition du protolithe tel que calculé dans les paragraphes précédents. La couleur des points témoigne du pourcentage massique de CO_2 libéré, calculé en tenant compte de la diminution observée de la perte au feu et en faisant l'hypothèse que la proportion de CO_2 dans la masse de volatils libérée est identique à la proportion de CO_2 dans la perte au feu initiale du protolithe. Ces diagrammes font une synthèse des résultats proposés : dans le cas d'un calcaire pur, l'émission de dioxyde de carbone est très faible (1.5 wt%). Dès que de la silice (ou un composant argileux) est ajoutée, des réactions de formation de silicates calciques libèrent du CO_2 (jusqu'à 14.2 wt%). Dans le cas d'une dolomie pure, la réaction de formation de périclase est la principale émettrice de CO_2 (~23 wt%). Lorsque la teneur du protolithe en dolomie diminue, la libération de dioxyde de carbone est réduite (~7 wt%). Lorsque la proportion de silicate est adaptée (60 à 70 wt%), les réactions de décarbonatation liées à la formation de silicates calciques sont très importantes. La perte de CO_2 atteint 11.7 wt%.

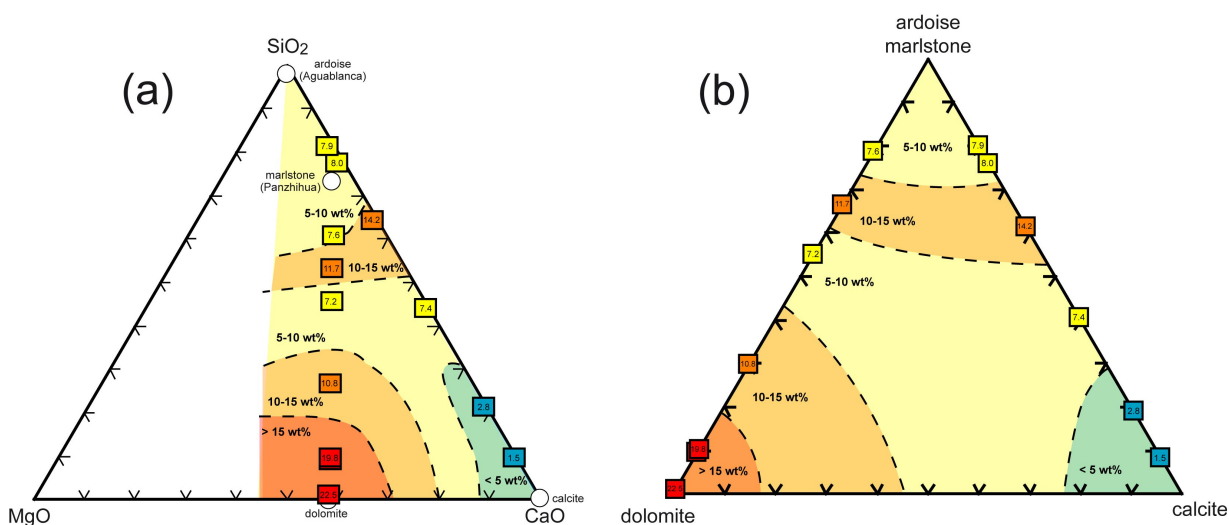


Figure 22 Synthèse : influence de la lithologie de l'encaissant sur la quantité de dioxyde de carbone libéré. La couleur des points témoigne du pourcentage massique de CO_2 libéré.

Conclusions

(1) Le magma d'Aguablanca a été contaminé par des carbonates

Cette étude met en évidence la contamination possible du magma à l'origine de l'intrusion d'Aguablanca par des calcaires. Cette contamination se caractérise par des roches ayant de fortes teneurs en CaO et un déficit en SiO₂ et en éléments alcalins. L'assimilation de sédiments terrigènes que l'on pense responsable de l'augmentation de la quantité de soufre dans le magma a pu être associée à l'assimilation de carbonate. Les carbonates ont pu jouer un rôle clé dans la minéralisation des sulfures en modifiant la fugacité en oxygène du magma qui contrôle la solubilité des sulfures.

(2) Lors de la formation de l'auréole de contact, l'encaissant carbonaté d'Aguablanca a libéré d'autant plus de dioxyde de carbone qu'il contenait des aluminosilicates.

Un modèle inverse a permis de faire correspondre à six roches de l'auréole un protolithe théorique, mélange de calcite et d'ardoise. La libération de CO₂ de ces six roches a été minimale lorsque le protolithe était un calcaire très pur. La présence de silicium et d'aluminium dans les roches permet la formation de silicates calciques, associée à une décarbonatation. Ces réactions ont lieu dans des gammes de températures rencontrées dans les auréoles de contact et laissent pour témoins les grenats (grossulaire), pyroxène (wollastonite), et scapolites (méionite) abondants dans les échantillons d'Aguablanca.

(3) Dans le cas général, les dolomies libèrent plus de CO₂ que les calcaires marneux. Les calcaires purs libèrent très peu de CO₂.

En comparant le dégazage associé au métamorphisme de contact lié à l'intrusion d'Aguablanca au dégazage associé à la formation de l'auréole de contact de Panzhihua, on note que calcaire et dolomie ont des comportements très différents. L'encaissant dolomitique de l'intrusion de Panzhihua a subi une décarbonatation intense liée à la formation de périclase (MgO). La libération de CO₂ a été maximale pour les dolomies les plus pures.

Pour Aguablanca, la réaction équivalente dans des calcaires qui permettrait la formation de chaux (CaO) n'est pas observée. Elle n'a lieu que pour des températures élevées (>1000°C dès que la proportion molaire de CO₂ dépasse 0.5%) qui ne sont pas atteintes dans les auréoles de contact.

En fonction de la composition chimique de l'encaissant carbonaté, notre étude permet d'estimer le dégazage possible lors du métamorphisme de contact.

Perspectives

(a) Il serait intéressant d'échantillonner à plusieurs kilomètres de l'intrusion des carbonates et des ardoises des mêmes formations que celles ayant formé l'auréole d'Aguablanca. Le modèle de mélange calcite-ardoise pourrait être précisé en intégrant les compositions en éléments traces du protolithe.

(b) Dans cette étude, l'effet de la distance au contact magmatique semble être mineur. Pour le faible nombre d'échantillons analysés, la composition chimique paraît bien plus déterminante que la distance au contact. Il pourrait être utile de multiplier le nombre d'échantillons présentant des lithologies semblables et de comparer l'effet du métamorphisme de contact en fonction de la position d'une roche dans l'auréole.

(c) Du point de vue de l'étude des échantillons, mes conclusions reposent pour la plupart sur les valeurs mesurées de perte au feu. Ces valeurs ne sont pas connues avec une très grande précision, et représentent la composition globale en volatils de la roche. Pour préciser mes estimations, l'idéal serait de mesurer des teneurs H_2O et CO_2 des roches plutôt que la perte au feu. C'est un projet dont nous avons discuté dans le laboratoire mais qui n'a pas encore abouti.

(d) D'autre part, une étude détaillée des inclusions fluides dans les minéraux de l'intrusion pourrait confirmer les hypothèses de contamination du magma par les carbonates. Une étude des inclusions fluides dans les skarns pourrait quant à elle préciser la composition des fluides ayant transité dans l'auréole de contact. Récemment, Fernando Tornos et ses collaborateurs de l'Instituto Geológico y Minero de España ont lancé un programme d'étude des inclusions fluides dans les skarns de la zone Ossa Morena, mais les résultats ne sont pas encore connus.

Chapitre 5

**Estimation du dégazage lié au
métamorphisme de contact lors de la
mise en place des grandes provinces
magmatiques**

*« Ainsi, nous le répétons, c'est en vain que l'on cherche, dans les forces
qui agissent maintenant à la surface de la terre, des causes suffisantes
pour produire les révolutions et les catastrophes dont son enveloppe
nous montre les traces; et, si l'on veut recourir aux forces extérieures
constantes connues jusqu'à présent, l'on n'y trouve pas plus de ressource»
Discours sur les révolutions de la surface du globe, Cuvier (1825)*

Abstract

Most mass extinctions during the last 500 m.y. coincide with eruptions of Large Igneous Provinces (LIP): e.g. the Cretaceous-Tertiary extinction was synchronous with the Deccan flood volcanism, Permian-Triassic extinction with the eruption of the enormous Siberian Traps and End-Guadalupian extinction with the Emeishan volcanic province. The causal link remains disputed and many LIPs had apparently no significant impact on the biosphere. Here we show that a key control on the destructive consequences of LIP emplacement is the type of sedimentary rock in basins beneath the flood basalts. Contact metamorphism around intrusions in dolomite, evaporite, coal or organic-rich shale generates large quantities of greenhouse gases and toxic gases (CO_2 , CH_4 , SO_2) which subsequently vent to the atmosphere and cause global warming and mass extinctions. The release of sediment-derived gases had a far greater impact on the environment than the emission of magmatic gases.

This part has a section in English “Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of Large Igneous Provinces” prepared to be submitted for publication in Geology.

Sommaire

<u>I. LES GRANDES PROVINCES MAGMATIQUES (LIP)</u>	167
I.1. DEFINITION DES LIPS	167
I.2 MODELE DE FORMATION DE LIPS	169
<u>II. LES CRISES DE LA BIOSPHERE ASSOCIEES AUX GRANDES PROVINCES MAGMATIQUES</u>	172
II.1 SIMULTANEITE DES EVENEMENTS	172
II.2 EMISSION DE GRANDS VOLUMES DE GAZ ASSOCIES AUX MAGMAS	174
II.3 COMMENT LES LIPS TRANSFORMENT L'ENVIRONNEMENT : LES EFFETS CHIMIQUES DU DEGAZAGE VOLCANIQUE	176
<u>III. LE CAS D'EMEISHAN</u>	185
III.1 LA CRISE FINI-GUADALUPIENNE	185
III.2 LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES	185
III.3 LE DEGAZAGE POTENTIEL DES BASALTES D'EMEISHAN	185
III.4 DEGAZAGE LORS DE LA MISE EN PLACE DE L'INTRUSION DE PANZHIHUA ASSOCIEE A LA GRANDE PROVINCE MAGMATIQUE D'EMEISHAN	187
<u>IV. LES MODALITES DU DEGAZAGE LORS DU METAMORPHISME DE CONTACT, LES MODELES DE SVENSEN.</u>	195
IV.1 MODALITES DU DEGAZAGE DE METHANE EN MER DE NORVEGE	195
IV.2 MODALITES DU DEGAZAGE DE DIOXYDE DE CARBONE DANS LE BASSIN DE KAROO	197
<u>V. LES TRAPPS DE SIBERIE ET LA CRISE PERMO-TRIASIQUE</u>	198
V.1 LES TRAPPS DE SIBERIE : UNE IMMENSE PROVINCE MAGMATIQUE	198
V.2 DATATIONS DES TRAPPS ET DE LA LIMITE PERMO-TRIASIQUE	199
V.3 EFFETS DE LA MISE EN PLACE DES TRAPPS	200
V.4 DEGAZAGE POTENTIEL DU BASSIN SEDIMENTAIRE DANS LEQUEL LES TRAPPS DE SIBERIE SE SONT MIS EN PLACE	201
V.5. ETUDE DE TERRAIN ET PERSPECTIVES	202
<u>VI. CLIMATE CHANGES CAUSED BY DEGASSING OF SEDIMENTS DURING THE EMPLACEMENT OF LARGE IGNEOUS PROVINCES</u>	205
ABSTRACT	205
INTRODUCTION	205
HOW DO LIPS CHANGE THE CLIMATE AND CAUSE MASS EXTINCTIONS?	206
A CASE STUDY: SEDIMENT DEGASSING DURING THE EMPLACEMENT OF THE EMEISHAN LIP	206

QUANTIFICATION OF GAS RELEASE DURING EMPLACEMENT OF THE PANZHIHUA	
INTRUSION	207
GAS-RELEASE DURING THE EMEISHAN LIP AT THE BASIN SCALE	208
GAS-RELEASE FROM CONTACT METAMORPHISM OF VARIOUS SEDIMENTS	210
AN EXPLANATION FOR THE ASSOCIATION OF LIPS AND MASS EXTINCTIONS	213
CONCLUSION	214
REFERENCES	214
 CONCLUSION	 217

I. Les grandes provinces magmatiques (LIP)

I.1. Définition des LIPs

Durant les derniers 500 millions d'années, d'immenses éruptions ont produit des accumulations d'épaisses coulées de basalte. Ces basaltes se distinguent de toute autre forme d'activité volcanique par l'importance des volumes émis (plusieurs centaines/milliers de km³ par éruption) sur des intervalles de temps très brefs (< 1 Ma)

Le terme de « grande province magmatique » – traduction de « Large Igneous Province » (LIP) – a été proposé par Coffin et Eldholm (1992; 1993b; 1993a; 1994) pour classer toute une variété de provinces magmatiques basiques (SiO₂ < 45%) dont les surfaces sont supérieures à 0.1 Mkm². Ces provinces consistent en des productions massives de roches riches en fer et magnésium, dont l'origine est liée à des processus différents des processus d'expansion océanique.

Le référencement des grandes provinces magmatiques s'est dans un premier temps limité aux provinces bien préservées du Mésozoïque et du Cénozoïque. Il s'agit essentiellement de provinces basaltiques continentales ou « continental flood basalts » (CFB), de marges continentales passives et de la plupart des provinces magmatiques océaniques (plateaux océaniques). La Figure 1 présente la répartition des grandes provinces magmatiques basiques continentales et océaniques. Cette carte a été réalisée par Bryan et Ernst (2008). Elle poursuit un inventaire réalisé par Coffin et Eldhom (1992; 1994; 2001).

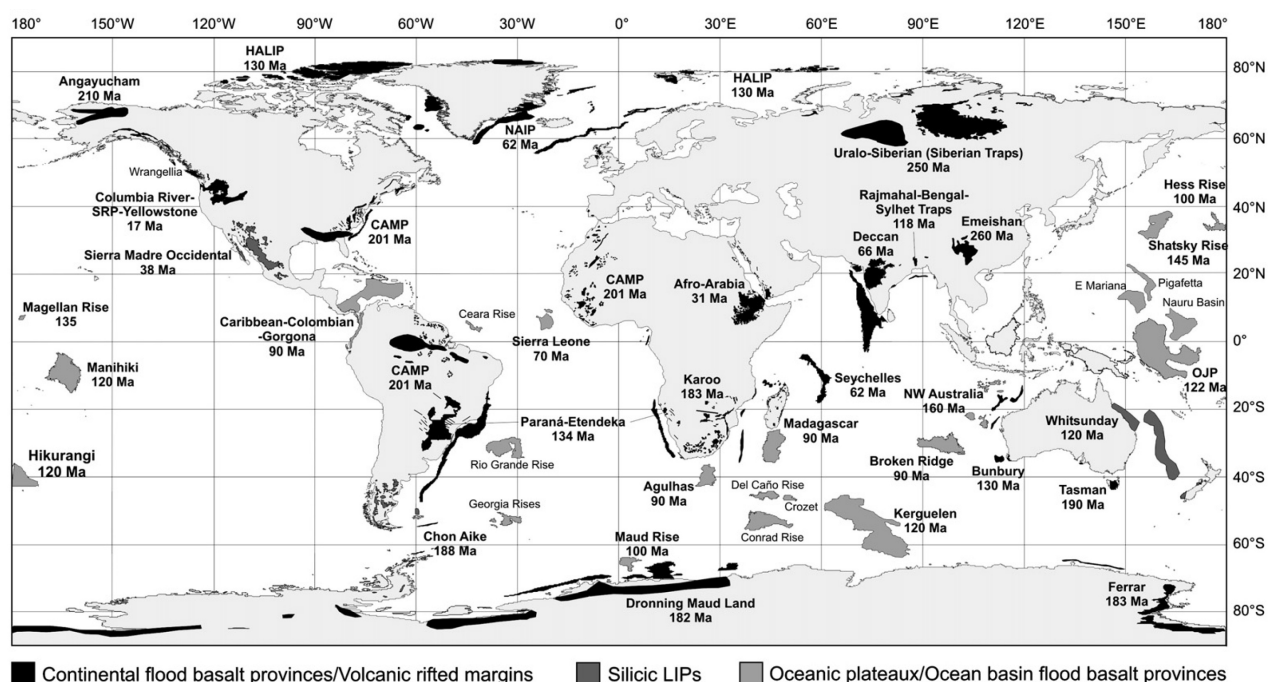


Figure 1 Distribution mondiale des Grandes Provinces Magmatiques mises en place depuis 275 ma. D'après Bryan et Ernst (2008).

Depuis la première classification des LIPs, de nouveaux éléments ont été ajoutés, notamment dans l'enregistrement des grandes provinces volcaniques antérieur au Mésozoïque (Ernst and Buchan 1997; 2001; Arndt et al. 2001). Les bases de données recensent des LIPs au Paléozoïque, au Protérozoïque et à l'Archéen. La plupart des grandes provinces magmatiques anciennes, pour lesquelles l'essentiel des roches volcaniques ont été érodées, ont été identifiées grâce à des étendues géographiques importantes et au volume considérable de roches intrusives (e.g dykes, sills, intrusions litées...). Ces roches intrusives sont considérées comme une partie du système de conduits magmatiques nécessaire à la mise en place des provinces ignées. De plus, certaines provinces magmatiques de grande étendue incluent des roches extrusives et intrusives majoritairement acides ($\text{SiO}_2 > 65 \text{ wt.}\%$) formées par des processus très différents de ceux connus en zone d'expansion océanique ou de subduction. De ce fait, la définition et la classification des LIPs ne sont pas totalement arrêtées et Bryan et Ernst (2008) ont récemment proposé une nouvelle définition prenant en compte les dernières avancées scientifiques. Cette définition révisée des LIPs est encore très discutée. Elle souligne quelques points particuliers parmi ceux proposés par Coffin et Eldholm (1994) : (1) grand volume, (2) courte durée ou caractère « pulsé » des événements magmatiques, (3) mise en place ou signature géochimique « intraplaque ». Les LIPs peuvent alors être classées par site de formation (continental ou océanique) puis par type pétrologique, comme le montre la Figure 2.

Bryan et Ernst (2008) ont souligné que les LIPs sont principalement basiques avec des composants ultrabasiques. Des volumes substantiels de magmas siliceux sont souvent associés aux LIPs continentaux mais peu de LIPs continentaux sont principalement siliceux.

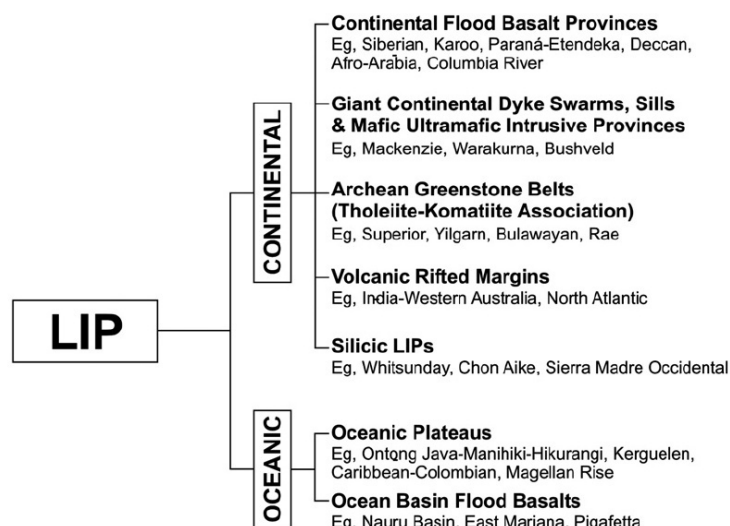


Figure 2 Nouvelle classification des grandes provinces magmatiques, basée sur les travaux de Coffin et Eldhom (1994) mais prenant en compte les LIPs paléozoïques, protérozoïques et archéens et les LIPs acides. D'après Bryan and Ernst (2008).

LIP	Cat.	Mean age	Age range	S (pres)	S (EC00)	S (orig)	V (pres)	V (EC00)	V (orig)	EE or OAE	Age
Viluy traps	CFB?	in prog.	377–350 (strat.)							end Frasnian?	360
Emeishan traps	CFB	259 ± 3		> 0.5	0.3	2 to 5			> 1	end Guadalupian	258
Siberian traps	CFB	250	249–251	0.4	2.5 (orig)	> 4		1.2 (ext)	> 3	end Permian (OAE)	250
Central Atlantic Magmatic Province	CFB/VM	201	200–202 (< 1)		0.1	> 7		0.7 (all)	> 2	end Triassic (OAE?)	200
Karoo and Ferrar traps	CFB	183	182–184		3.1			1.5 (ext)	> 2.5	end Pliensbachian (OAE)	184
Parana and Etendeka traps	CFB	133	132–134 (80%)	1.5	2.3 (orig)	> 2		21 (all)	> 2.3	end Valanginian?	132
Rajmahal traps/Kerguelen plateau	CFB/OP?	118	<< 109–119					6 (all)		end Early Aptian?	117
Ontong–Java plateau 1	OP	122								end Early Aptian? (OAE)	117
Ontong–Java plateau 2	OP	90		2	1.9			44.4 (all)	6? (ext)	end Cenomanian?	93/89
Caribbean plateau	OP	89	89–90		1.1		4	4.5 (all)	4	Turonian? (OAE)	93/89
Madagascar traps	CFB/VM?	88	86–90		(1.6?)			4.4 (all)		end Cenomanian? (OAE)	93/89
Deccan traps	CFB	65.5	65–66 (> 80%)	0.5	1.8 (orig)	> 1	1	8.6 (all?)	2 to 4	end Cretaceous	65
North Atlantic Tertiary	CFB	61	< 59–62						2	end E Paleocene(OAE)	60
Volc. Prov. 1											
North Atlantic Tertiary	CFB/VM?	56	< 54–57		1.2			9.9 (all)	> 2	end Paleocene (LPTM)	55
Volc. Prov. 2											
Ethiopian and Yemen traps	CFB	30	29.5–31 (80%)	0.7	0.8 (orig)		0.35	0.5 (ext)	1.2	Oi2 event	30
Columbia River Flood Basalts	CFB	16	15.3–16.6 (95%)		0.2		0.17	1.3 (all)	0.2	end Early Miocene?	16

Tableau 1 Liste des grandes provinces magmatiques. CFB = plateaux basaltiques continentaux ou trapps. OP = plateaux océaniques. VM = marge volcanique. Ages en millions d'années. S = surface en millions de km². V = volume en millions de km³. EE = extinction de masse. OAE = Événement anoxique océanique. Les surfaces et volumes actuels (« pres »), estimés par Eldholm et Coffin (2000) (« EC00 »), et initiaux estimés par Courtillot et Renne (2003) (« orig ») sont présentés. Tableau d'après Courtillot et Renne (2003).

Le Tableau 1 recense les principales LIPs (d'après Courtillot et Renne (2003)). Trois grandes catégories sont distinguées : (1) les plateaux basaltiques continentaux, (2) les plateaux océaniques et (3) les marges volcaniques. Les plus grands volumes sont observés pour les plateaux océaniques. Des estimations allant jusqu'à 44.4 Mkm³ ont été proposées pour le volume du plateau de Ontong Java (Eldholm and Coffin 2000). Ce tableau associe à chaque grande province magmatique un événement synchrone d'extinction de masse ou d'anoxie océanique. Nous discuterons plus tard de cette coïncidence temporelle (voir II. Les crises de la biosphère associées aux grandes provinces magmatiques).

1.2 Modèle de formation de LIPs

La question de l'origine des grandes provinces magmatiques basiques a longtemps été sujette à polémique. La plupart des grandes provinces magmatiques ont été attribuées à des panaches mantelliques d'origine profonde (Griffiths and Campbell 1990; Griffiths and Campbell 1991; Campbell 1998; Courtillot et al. 2003; Campbell et al. 1989). Certains auteurs évoquent des LIPs formées lors de fusion par décompression adiabatique en contexte de rifting (White and McKenzie 1989), d'arrière arc (Rivers and Corrigan 2000). D'autres auteurs évoquent un lien avec des impacts de météorites (Jones et al. 2002).

Des tests rigoureux ont été mis en place pour identifier l'origine des LIPs. Les principaux sont (1) la tomographie sismique, (2) la présence ou l'absence de surrection (« domal uplift »), (3) la chronologie relative du rifting et du magmatisme. On pense que les LIPs sont causées par l'arrivée d'un panache mantellique au contact de la lithosphère. La haute

température des panaches diminue leur densité. Le contraste de densité avec le manteau environnant plus froid et plus dense permet leur ascension. Des expériences analogiques ont montré que la géométrie des panaches évoluait lors de leur ascension. Un panache comprend une « queue » et un « tête » qui s'aplatit en fin d'ascension (Griffiths and Campbell 1990). C'est ce que montre la Figure 3 dans laquelle un fluide foncé représente le matériel chaud formant un panache. Cette géométrie est très simplificatrice. La géométrie réelle des panaches est sans doute bien plus compliquée (e.g. Courtillot et al. (2003)).

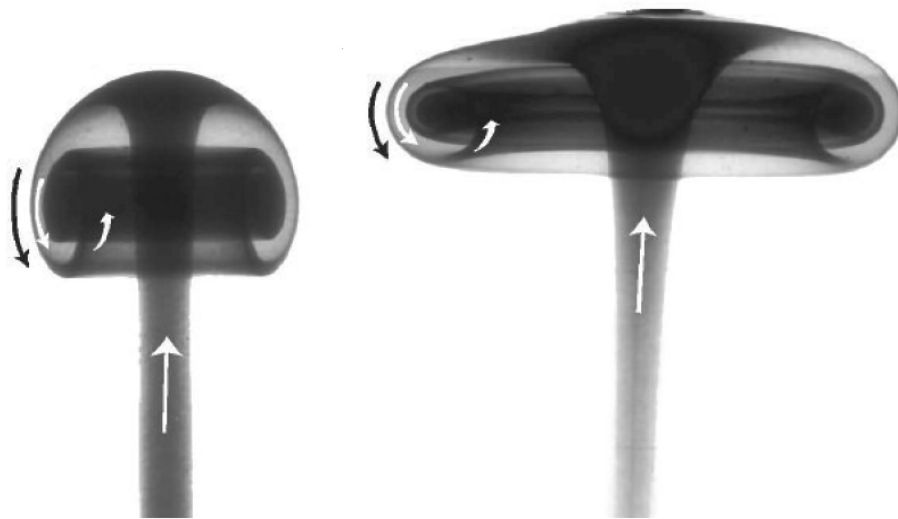


Figure 3 Expérience analogique de l'évolution d'un plume lors de son ascension. Un aplatissement du panache est observé en fin d'ascension sur l'image de droite. Le fluide foncé représente le matériel chaud de la source du panache. Le fluide clair représente le matériel froid entraîné par le panache. D'après Griffiths et Campbell (1990).

Lorsque les conditions pression/température le permettent et que le panache s'approche de la lithosphère, du magma est généré par fusion partielle de roches composant le panache. Le magma est injecté dans la lithosphère et son émission en surface se produit sous forme de grandes coulées de basaltes. La Figure 4 fait une synthèse de la formation des grandes provinces magmatiques basiques

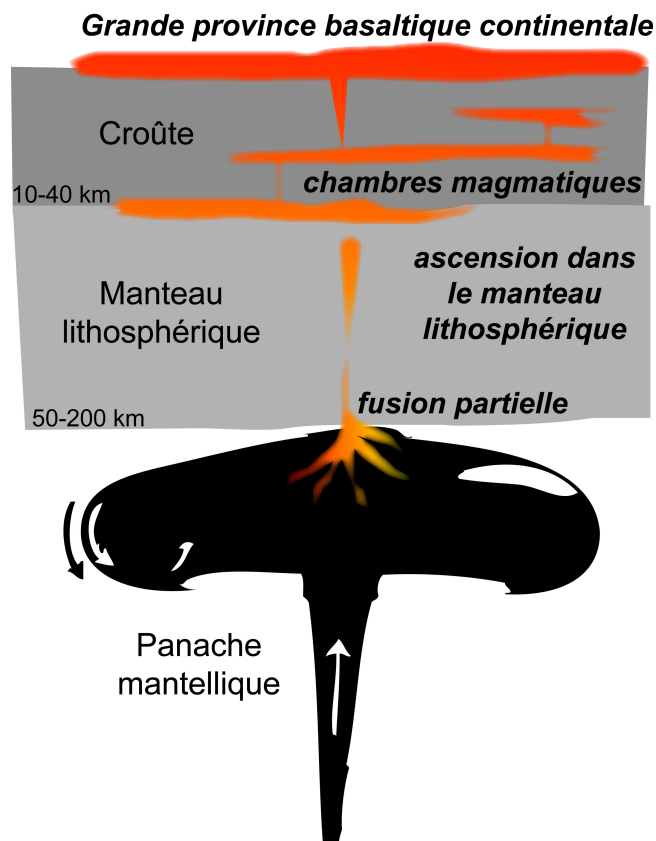


Figure 4 Synthèse sur la formation des grandes provinces magmatiques basiques

Lorsqu'un panache atteint la surface, on constate une grande production de magma qui donnent lieu à d'immenses volumes de basaltes émis. La période de forte production magmatique est très brève (quelques millions d'années au maximum). Les manifestations de surface des panaches mantelliques correspondent aux « points chauds ». Les panaches ont une origine très profonde dans le manteau mais ont des conséquences, en surface, sur la tectonique des plaques. Ils semblent être impliqués dans la rupture des continents (« continental break up »). Après que la « tête » du panache ait été impliquée dans la formation des trapps, la « queue » du panache poursuit une activité magmatique plus faible. Elle produit un alignement d'édifices volcaniques. C'est ce que montre la Figure 5 : le panache responsable de la formation des trapps du Deccan poursuit son activité depuis 65 Ma. La dérive de la lithosphère vers le nord puis l'ouverture océanique ont été responsables d'un déplacement apparent du point chaud. Des édifices volcaniques sont alignés sur plusieurs milliers de kilomètres. L'activité actuelle du point chaud est assez faible. Elle est enregistrée au niveau de la Réunion (Piton de la Fournaise).

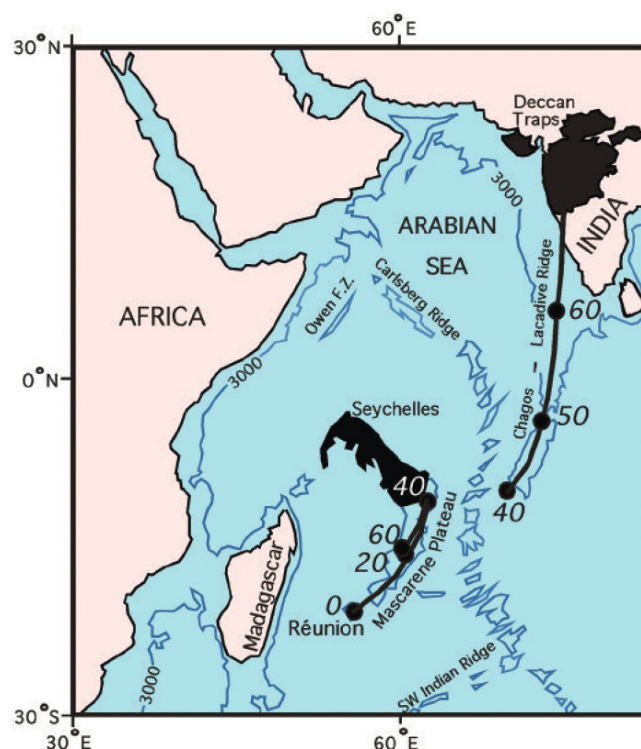


Figure 5 Carte de l'Ouest de l'Océan Indien. Les âges des roches volcaniques associées au point chaud Deccan-Réunion sont indiqués (en Ma). D'après Campbell (2005)

II. Les crises de la biosphère associées aux grandes provinces magmatiques

II.1 Simultanéité des événements

En géologie, comme dans d'autres disciplines scientifiques, des observations sont faites sans que l'on puisse facilement les interpréter et les expliquer. Ce fut le cas pour la dérive des continents : l'hypothèse est proposée par Wegener en 1912, puis pendant environ 45 ans aucune explication logique ne permet de comprendre comment les continents peuvent se déplacer. Le mécanisme d'expansion océanique proposé à la fin des années 1950 permet l'élaboration d'une théorie moderne de la tectonique des plaques, qui fournit une explication de la dérive des continents. La coïncidence temporelle entre la formation des grandes provinces magmatiques et les extinctions de la biosphère est un autre exemple de problème scientifique complexe et pas totalement compris.

Les crises de la biosphère sont des facteurs importants dans l'histoire de la Vie sur Terre. Elles sont des moteurs de l'évolution car il s'agit d'événements globaux et brefs qui perturbent et modifient considérablement les écosystèmes. Du fait de la courte durée des crises de la biosphère, on pense qu'au moins une partie des crises a été causée par des processus catastrophiques. Les deux grands types de processus catastrophiques proposés sont (1) les impacts d'astéroïdes (e.g. Alvarez et al. (1980)) et (2)

la mise en place des grandes provinces magmatiques (e.g. Courtillot et Renne (2003)).

Le Tableau 1 compare les âges des LIPs avec des estimations des âges de limites stratigraphiques montrant des changements significatifs de la biosphère. Courtillot et Renne (2003) ont placé sur un graphique les âges des extinction massives de la biosphère en fonction des âges des grandes provinces magmatiques. La Figure 6 montre l'excellente corrélation obtenue entre ces deux séries d'âges. Si cette coïncidence temporelle était bien connue pour des crises majeures (coïncidence entre la mise en place des trapps de Sibérie et la crise Permo-Trias ou coïncidence entre la mise en place des trapps du Deccan et la crise Crétacé-Tertiaire), une partie du travail de Courtillot et Renne a été de trouver et de dater avec précisions des événements magmatiques ayant eu lieu durant d'autres épisodes d'extinction de masse. Courtillot et Renne ont initialement essayé d'associer à chaque crise biologique un épisode magmatique synchrone. Il est intéressant de noter que la démarche inverse a également été utilisée : c'est en remarquant la mise en place des trapps d'Emeishan il y a 258 Ma que l'on a cherché à voir si cet événement avait eu un impact sur la biosphère et que l'on a montré l'existence d'une crise à la fin du Guadalupian. Les trapps d'Emeishan illustrent ainsi la possibilité de « prédire » une extinction en faisant l'hypothèse que la mise en place des grandes provinces magmatiques majeures est liée à d'importants effets bioclimatiques. C'est en faisant une estimation précise des taux de spéciation et d'extinction que Stanley et Yang (1994) ont montré que la fin du Permien n'était pas marquée par une extinction prolongée mais par deux extinctions brèves liées aux mises en place des trapps de Sibérie et d'Emeishan.

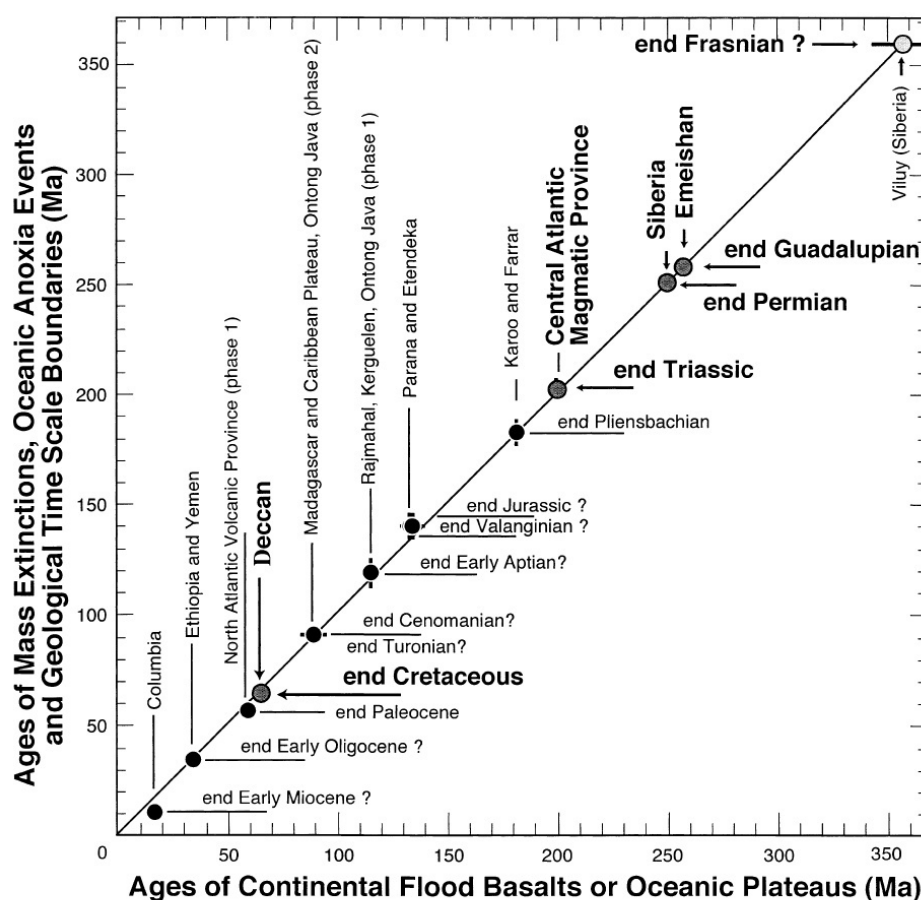


Figure 6 Corrélation entre les âges des grandes provinces magmatiques (LIP) et ceux des extinctions en masse et des événements anoxiques océaniques. D'après Courtillot et Renne (2003).

Montrer l'existence d'une coïncidence temporelle n'est cependant pas un argument suffisant pour justifier un lien de causalité entre grandes provinces magmatiques et crises de la biosphère. Ainsi nous avons essayé de comprendre les effets sur l'environnement de la mise en place des LIPs. Ce type de lave produit peu d'éruptions explosives. La mise en place des grandes provinces magmatiques est liée à l'activité d'un panache mantellique. Aussi, elles peuvent ne représenter qu'une des facettes de changements géologiques majeurs : hausse du taux d'expansion océanique, rifting continental, hausse des activités tectoniques et probablement sismiques, variations du niveau de la mer. Toutes ces conséquences sont envisageables. Cependant, il est généralement accepté que les immenses volumes de gaz émis lors de la mise en place des LIPs sont les principaux responsables de leur impact sur l'environnement.

II.2 Emission de grands volumes de gaz associés aux magmas

Le dioxyde de carbone est relativement insoluble dans les magmas basaltiques et le manteau est sous-saturé en CO_2 . Saal et al. (2002) ont cependant mesuré dans des laves basaltiques mexicaines et hawaïennes des

teneurs en CO₂ comprises entre 0.2 et 0.5 wt %. Les magmas basaltiques contiennent également une petite proportion de soufre que Moore et Fabbi (1971) ont estimé à 800±150 ppm. Self et al. (2005) ont montré que ~75% du soufre volatil est libéré dans les magmas basaltiques, essentiellement sous forme de SO₂. La plupart du dégazage a lieu au niveau de fissures et de cratères.

Dans le cas du CO₂ magmatique, Self et al. (2006) estiment que les taux d'émission lors de la mise en place des trapps du Deccan sont faibles (~220 à 1100 Gt/an) par rapport à l'émission anthropique actuelle (~6800 Gt/an en 2006). Ils pensent que le CO₂ magmatique ne contribue que de façon limitée à un impact environnemental des trapps.

Self et al. (1997) ont étudié le dégazage de SO₂ lors de la mise en place de la grande province magmatique de la Columbia River. Ils ont estimé que chaque coulée a émis environ deux fois plus de SO₂ que la coulée de l'éruption de Laki en Islande (1783–1784), l'une des plus grandes éruptions basaltiques historiques. Ainsi, les grandes provinces magmatiques sont susceptibles d'injecter d'immenses volumes de SO₂ dans l'atmosphère.

Les trapps du Deccan comprennent des centaines de coulées et leur mise en place a duré ~ 1 Ma. La masse totale de SO₂ émise dans le cas des trapps du Deccan est potentiellement très conséquente. Self et al. (2006) en ont fait une estimation et ont montré que la mise en place des trapps du Deccan a donné lieu à des éruptions susceptibles de dégazer 10000 Mt de SO₂ sur des périodes d'environ 10 ans. Le taux de dégazage estimé est de l'ordre de 1000 Mt/a. Les perturbations environnementales associées aux émissions de SO₂ lors de la mise en place des grandes provinces magmatiques pourraient être immenses.

Si les produits d'éruption sont brassés et répartis à la surface de la Terre, l'impact sur l'environnement peut être global. On pense que la circulation de l'atmosphère limite la dispersion des produits d'émission volcanique aux grandes cellules de convections. L'impact du volcanisme sur l'environnement est alors localisé à une échelle continentale. Au contraire, la stratosphère n'a pas de courant convectif. L'injection de produits d'éruptions dans la stratosphère permettrait leur dispersion à l'échelle planétaire, et un impact environnemental global. Le mécanisme d'éruption est alors déterminant et il n'est pas certain que les éruptions fissurales puissent injecter les gaz dans la stratosphère. Dans le cas des LIPs, les laves sont peu visqueuses et les fluides peuvent s'en échapper facilement. Certains auteurs doutent que les gaz puissent atteindre la stratosphère par de tels processus (Pinto et al. 1989; Sigurdsson 1990).

D'après Self et al. (2005), lors de la mise en place des trapps, le dégazage se produit en deux phases: (1) plus de 70% du soufre est émis sous forme de SO₂ lors de phases explosives sous la forme de panaches (colonne d'éruption), (2) moins de 15% du soufre est émis sous forme de SO₂ localement lors du refroidissement des coulées de lave. Le reste du soufre est conservé dans le magma lors de son refroidissement et cristallise sous forme de sulfures. Ce modèle de dégazage qui implique une injection importante dans la stratosphère et pourrait expliquer un impact global, est présenté dans la Figure 7, d'après Self et al. (2005). Cette figure inclut des données de Thordarson et Self (1996).

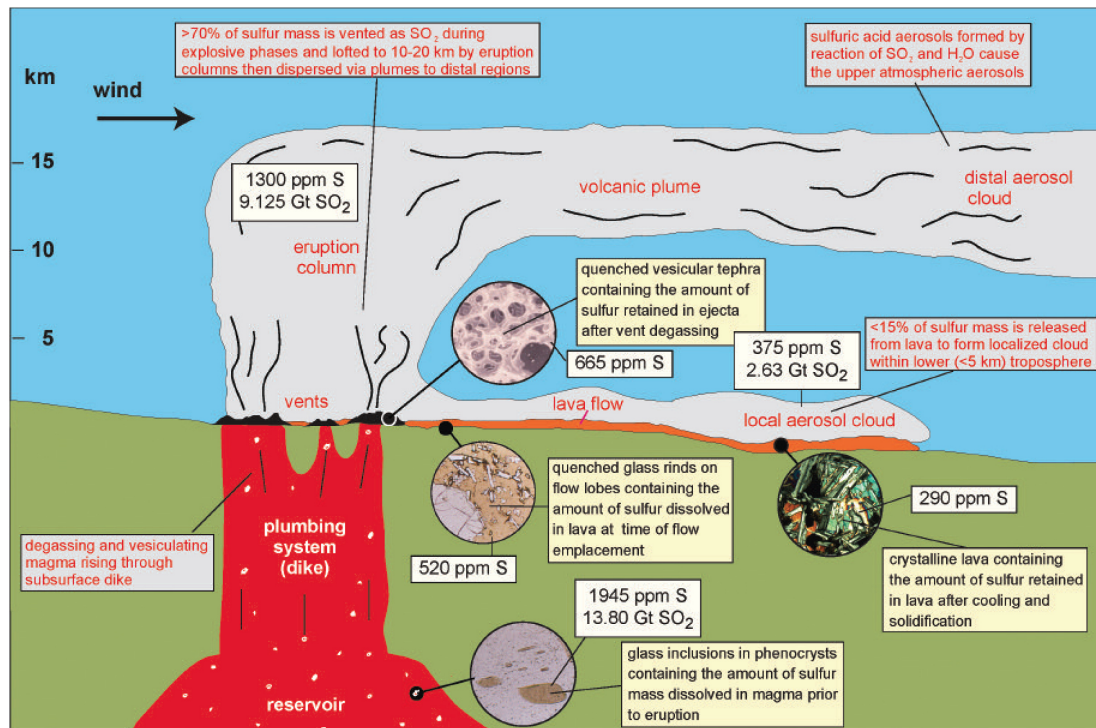


Figure 7 Modèle de dégazage du dioxyde de soufre basaltique en deux phases. Les teneurs en SO₂ sont basées sur l'étude de la coulée Roza (Columbia River) d'après Thordarson et Self (1996). Les masses absolues de SO₂ sont basées sur un volume de magma de 1300 km³. D'après Self et al. (2005).

II.3 Comment les LIPs transforment l'environnement : Les effets chimiques du dégazage volcanique

D'après Wignall (2001), la mise en place des grandes provinces volcaniques et leur dégazage entraînent au moins certaines des conséquences suivantes sur l'environnement:

- Effets climatiques à court terme
- Effets climatiques à moyen terme
- Crise de calcification
- Anoxie océanique
- Augmentation de la fertilisation océanique
- Baisse de la composition isotopique en ¹³C dans les carbonates

généralement interprétée comme un enregistrement du dégazage d'hydrates de méthane.

- Effets climatiques à long terme
- Extinction massive de la biosphère

Nous allons aborder ces quelques points dans la suite du manuscrit.

(1) Effets climatiques à court terme

Les volcans relâchent des gaz dont les plus abondants sont le SO_2 et le CO_2 (Sigurdsson 1988; Sigurdsson 1990). Les effets de ces deux types de gaz sur le climat sont diamétralement opposés : le dioxyde de soufre est un gaz à effet de serre, son effet initial est un réchauffement régional, cependant il réagit rapidement avec l'atmosphère pour donner des aérosols de sulfates qui absorbent la radiation solaire (Devine et al. 1984) (Figure 8).

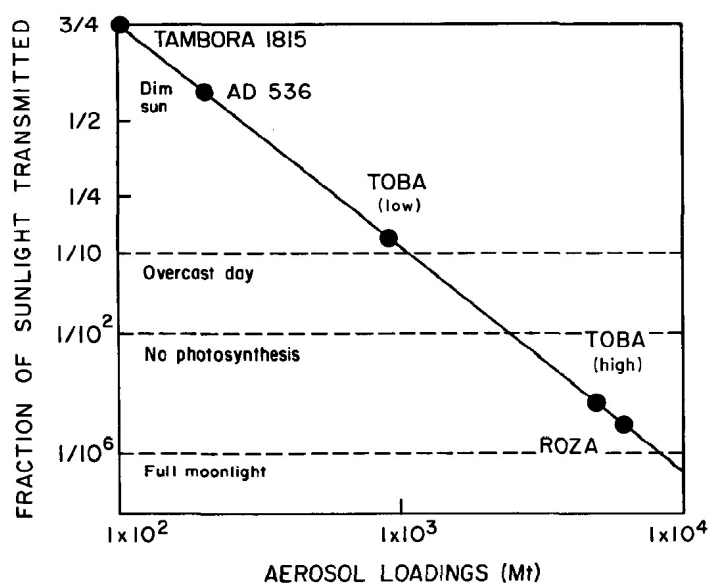


Figure 8 Proportion de la lumière du soleil transmise à travers des nuages d'aérosols et de fines poussières (ligne théorique d'après Turco et al. 1984). Les points montrent des grandes éruptions historiques et préhistoriques des volcans indonésiens Tambora et Toba. Le volcan à l'origine de l'événement « AD 536 » n'est pas connu de façon certaine (d'après Rampino et al. 1988).

Cet effet est localisé à proximité du lieu d'émission sauf si les gaz atteignent la stratosphère et sont dispersés. Un refroidissement lié à des éruption pliniennes a été enregistré à échelle historique dans le cas du mont Pinatubo en juin 1991 (Genin et al. 1995). Le refroidissement est passager et s'estompe en un à deux ans lorsque l'aérosol de sulfate se dissipe.

Le chlore est le seul autre gaz relâché en proportions suffisantes pour avoir un impact sur l'environnement à court terme. On pense qu'il est susceptible de causer des pluies acides à l'échelle locale et des appauvrissements en ozone (Cockell 1999). Durant la crise biologique fin-Permienne, les écosystèmes terrestres ont subi une extinction préférentielle des arbres et arbustes, au profit des plantes herbacées. Ces dernières ont joué ensuite le rôle de pionnier pour reconquérir les terrains déforestés. C'est le cas des lycopsides dont les microspores sont archivées dans les sédiments. Visscher et al. (2004) ont montré que les microspores des lycopsides ont été régulièrement disséminées sous forme de tétrades indiquant un échec du processus normal de développement des spores (Figure 9). Ils proposent que ces tétrades sont une preuve concrète de mutagenèse liée à l'environnement au moment de la crise Permo-Triassique. L'exposition prolongée à des rayonnements ultraviolets (UV) pourrait être le responsable de

l'augmentation planétaire des mutations des végétaux terrestres. A la fin du Permien, cette période de stress UV pourrait être la conséquence d'un trou dans la « couche d'ozone » stratosphérique, lié aux émissions d'organohalogènes associées aux trapps de Sibérie.

Ce cas de troubles du développement de microspores de lycopsides est donc une illustration possible de l'influence de rayonnement UV lors d'épisode d'altération de la couche d'ozone liée à un dégazage de chlorures et d'organohalogènes. (Visscher et al. 2004).

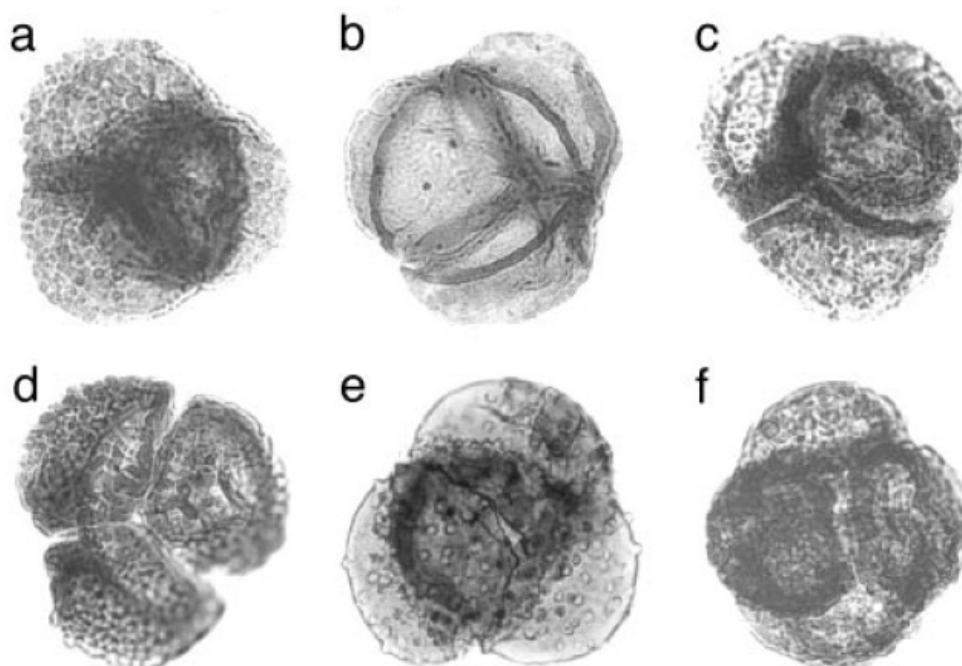


Figure 9 Microspores de lycopsides de la fin du Permien en tétrades (quatre spores associées). La présence de tétrades plutôt que des microspores isolées montre un trouble du développement, conséquence possible d'une exposition aux rayons ultra-violet (UV). C'est une conséquence possible d'une couche d'ozone amoindrie par un dégazage de chlore. Différents genres sont touchés : *Lundbladispora* (a,c,e et f), *Densoisporites* (b) et *Uvaesporites* (d). Le diamètre d'une microspore en 50 μm . (d'après Visscher et al. 2004)

Cependant, l'action de chlorure est très limitée dans le temps. HCl et l'eau se condensent rapidement sur les particules (cendres) et sont rapidement « purgées » de l'atmosphère (Pinto et al. 1989).

Les poussières volcaniques ont un temps de résidence dans l'atmosphère encore plus bref. Elles ne participent sans doute pas durablement à un refroidissement (Devine et al. 1984). Devine et al (1984), ont montré à partir d'enregistrements historiques qu'une relation très nette existe entre la masse de S relâchée dans l'hémisphère nord et la baisse de la température enregistrée les années suivantes (Figure 10).

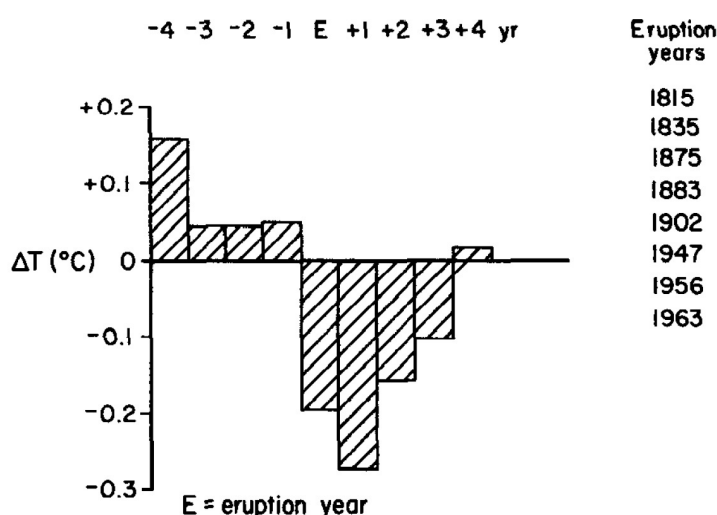


Figure 10 Evolution de la température dans l'hémisphère Nord lors des quatre années avant et après de grandes éruptions des XIXe et XXe siècles (d'après Self et al. 1981).

Ces effets sont locaux si les gaz ne sont pas éjectés dans la stratosphère et dispersés. Des refroidissements globaux ont toutefois déjà été enregistrés suite à des éruptions pliniennes historiques. La durée du refroidissement est de l'ordre d'un à deux ans, temps nécessaire au lessivage des aérosols de sulfate. Les poussières volcaniques ont quant à elles une durée d'action encore plus brève, et ne sont probablement pas impliquées dans le refroidissement.

L'intensité relativement faible des hivers volcaniques est à mettre en relation avec l'inertie thermique des océans qui tamponne l'effet des aérosols. Les océans sont capables de tamponner une baisse de 3 à 5°C pendant quelques années sans que leur température de surface ne s'en trouve modifiée (Loper et al. 1988). Les baisses de température affectent exclusivement les environnements continentaux.

Récemment Self et al. (2008) ont mesuré les concentrations en soufre et chlore dans quelques rares inclusions vitreuses à l'intérieur de cristaux et dans des bordures figées de basalte des trapps du Deccan. Les concentrations de soufre sont comprises entre quelques centaines de ppm et jusqu'à ~1400 ppm pour le soufre et ~900 ppm pour le chlore. Ces données montrent que l'éruption des laves du Deccan pourrait avoir émis jusqu'à 0.103 wt% de soufre (soit ~5.4 Mt de S/km³ de lave). Cette valeur est un maximum. Self et al. (2008) proposent une estimation plus modérée : 0.07 wt% S et 0.04 wt% Cl. En prenant en compte ces derniers chiffres, 3.5 Mt de SO₂ et 1 Mt de HCl seraient émis par kilomètre cube de lave.

(2) Effets climatiques à moyen terme

L'activité volcanique entraîne également un dégazage de CO₂ dans l'atmosphère. Contrairement au SO₂, le CO₂ injecté ne peut pas être purgé rapidement. Cependant, les quantités de CO₂ magmatique relâchées par les volcans sont assez limitées et le taux de CO₂ magmatique dégazé par les LIPs (~ 10¹¹ kg/an) n'excède pas les taux de CO₂ anthropiques actuels (10¹³ kg/an) (Leavitt 1982; Sigurdsson 1990).

En outre, ces valeurs sont minuscules face à la quantité totale de CO₂ dans l'atmosphère et les océans (5.10¹⁶ kg). Ainsi, d'après Wignall (2001) les éruptions volcaniques ne sont pas susceptibles d'augmenter de façon notable la teneur atmosphérique en CO₂. Cependant, comme le temps de résidence du dioxyde de carbone dans les systèmes de surface est long, l'accumulation de dégazages de grandes éruptions successives – comme il existe lors de la mise en place des LIPs – peut avoir des conséquences climatiques non-négligeables.

Une estimation empirique du taux de CO₂ dégazé a été proposée par Leavitt (1982). Le nombre de moles de CO₂ relâchées serait égale à

$$n_{\text{CO}_2} = s \cdot f_{\text{dg}} \cdot v \cdot d / M_{\text{CO}_2}$$

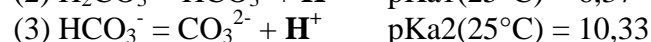
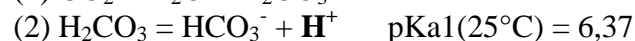
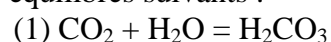
avec

- s = fraction massique de CO₂ dans le magma (~ 0.002 pour un magma basaltique)
- f_{dg} = fraction de gaz « évolué » dans le magma (~ 0.6 pour un magma basaltique)
- v = volume de magma
- d = densité du magma (~ 2.9·10¹⁵ g/km³ pour un magma basaltique)
- M_{CO_2} = masse molaire du CO₂

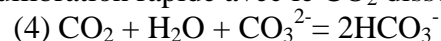
Des estimations des volumes dégazés ont été réalisées par Self et al. (1997; 2005; 2006). (voir II.2 Emission de grands volumes de gaz associés aux magma). Les flux de CO₂ sont assez faibles (220 à 1100 Gt/an lors des phases d'éruption) et inférieurs au flux anthropique actuel (~6800 Gt/an en 2006).

(3) Crise de calcification

La principale conséquence d'un dégazage massif de CO₂ dans l'atmosphère est une dissolution accentuée du CO₂ dans l'océan qui joue un rôle de tampon. La loi de Henry (Concentration = Solubilité · Pression partielle) décrit cet équilibre entre la concentration du CO₂ dans l'eau de mer et la pression partielle en CO₂ dans l'atmosphère. L'augmentation des teneurs en CO₂ dissous dans les océans entraîne une baisse du pH décrite par les équilibres suivants :



La baisse de pH est problématique pour les organismes qui sécrètent des carbonates (Gattuso and Buddemeier 2000). En effet, les organismes à test calcaire utilisent les ions CO₃²⁻ dont la concentration est diminuée par équilibration rapide avec le CO₂ dissous :



La crise de calcification entraînée par ce phénomène se manifeste comme un déficit global de la teneur en carbonates.

(4) Anoxie océanique

Un réchauffement climatique peut indirectement provoquer des événements d'anoxie océanique, période durant lesquelles de grandes surfaces d'océan sont appauvries en oxygène ou totalement dépourvues d'oxygène. Diverses causes des anoxies sont proposées : (1) l'oxygène est moins soluble en eau chaude qu'en eau froide, (2) une hausse de la température diminue l'intensité de la circulation thermohaline et donc l'oxygénation des eaux profondes permise par le brassage, (3) la hausse de la température et des précipitations entraîne une hausse de l'altération des continents qui provoque une augmentation de la quantité de nutriments détritiques dans les océans. La productivité de la biomasse est alors accrue, consommant l'oxygène dissous.

(5) Baisse du $\delta^{13}\text{C}$ dans les carbonates interprétée comme un enregistrement du dégazage d'hydrates de méthane.

Une baisse du $\delta^{13}\text{C}$ est observée dans les carbonates lors de la mise en place des LIPs. La Figure 11 montre l'évolution de la composition isotopique du carbone à la fin du Permien dans des sédiments de la région de Meishan (d'après Mundil et al. (2001)). Une baisse de plus de six unités delta est enregistrée par les carbonates. Cette diminution commence avant la limite P-T. Elle indique un apport de carbone isotopiquement léger dans le système océan-atmosphère à la fin du Permien.

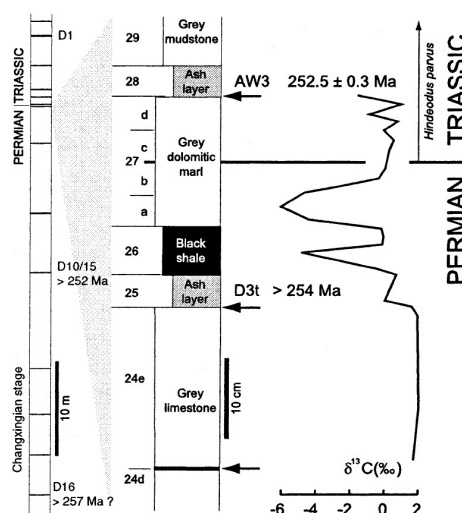


Figure 11 Composition isotopique du carbone à la bordure P-T. D'après une étude dans la région de Meishan (Chine) (Mundil et al. 2001).

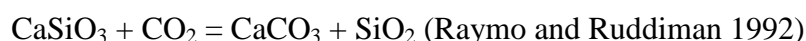
Le $\delta^{13}\text{C}$ du dioxyde de carbone d'origine volcanique est négatif ($\delta^{13}\text{C} \sim -5$ ‰). Wignall (2001) a montré qu'un bilan de masse simple permet de constater que le CO_2 volcanique ne peut expliquer que 20% du changement de composition isotopique des carbonates. Pour expliquer ce changement de la composition isotopique du carbone Holser et Margaritz (1992) et

Margaritz et al. (1992) ont proposé l'hypothèse d'un effondrement de la productivité primaire. Un bilan de masse montre qu'un tel événement ne peut expliquer qu'une faible variation de composition isotopique du carbone (Wignall 2001).

Récemment, il a été montré que les clathrates (hydrates de méthane) que l'on trouve en profondeur dans les mers froides (Dickens et al. 1997) sont parmi les principaux réservoirs de carbone isotopiquement légers. Leur composition isotopique en carbone est de l'ordre de $\delta^{13}\text{C} = -65\text{‰}$ et leur masse est suffisante pour bouleverser la composition de l'atmosphère et des océans en cas de déstabilisation. Wignall (2001) explique que le dégazage après déstabilisation de 10% des hydrates de méthane est suffisant pour expliquer la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ observée dans les carbonates. Rettalack et Jahren (2008) ont quant à eux proposé que la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ observée lors de la crise permo-triasique pourrait être liée à la mise en place des conduits magmatiques des trapps de Sibérie dans le bassin de Tunguska riche en charbon (Carbonifère et Permien).

(6) Effets climatiques à long terme et augmentation de l'altération des silicates

Sur des plus longues périodes, la mise en place en surface d'immense volume de basalte entraîne une intensification de l'altération des silicates. Raymo et Ruddiman (1992) expliquent que l'altération des silicates (e.g. pyroxènes et olivine) est un processus chimique qui consomme du CO_2 . Son équation bilan peut être simplifiée sous la forme :



Ainsi, les effets climatiques à long terme seraient une baisse de la teneur atmosphérique en CO_2 accompagnée d'une diminution de l'effet de serre associé à ce gaz. Le résultat serait un refroidissement du climat pendant les quelques millions d'années qui suivent la mise en place des grandes provinces basaltiques continentales.

Une augmentation de l'altération lors de la mise en place des LIPs a été démontrée par des arguments géochimiques (Ravizza and Peucker-Ehrenbrink 2003). Une hausse des teneurs en métaux traces (rhénium et osmium) est observée, associée à un changement de leur composition isotopique.

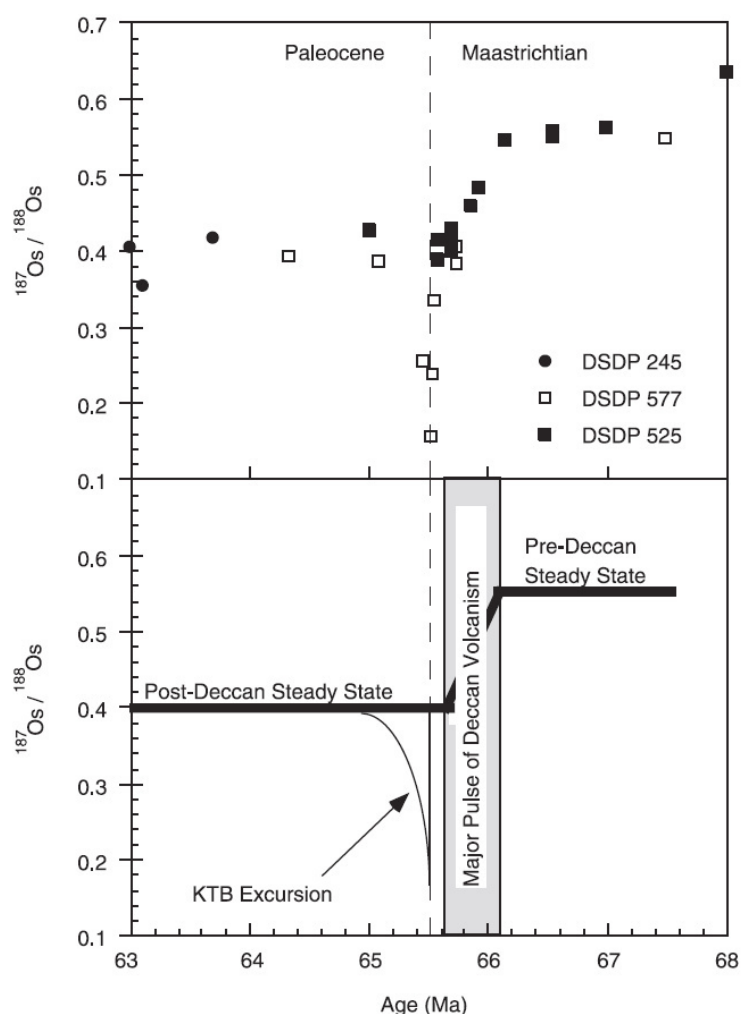


Figure 12 Evolution de la composition isotopique en osmium dans des sédiments de l'ouest de l'océan Pacifique (site DSDP245) lors de la crise Crétacé-tertiaire (K-T). Cet enregistrement montre une baisse brutale du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ avant la limite K-T et pendant l'épisode majeur de volcanisme. Un nouvel état stable est ensuite établi. (d'après Ravizza et Peucker-Ehrenbrink 2003)

Cette preuve de l'augmentation de l'altération des silicates a cependant des limites. Certaines extinctions de la biosphère ne coïncident pas avec un accroissement de la productivité, mais au contraire avec un effondrement de cette dernière (Hallam and Wignall 1997).

(7) Extinctions massives de la biosphère

Vogt (1972) fut le premier à remarquer que l'éruption des trapps du Deccan et la crise Crétacé-Tertiaire sont synchrones. La Figure 13 réalisée par White et Saunders (2005) montre que trois des périodes de grandes extinctions correspondent parfaitement à des périodes d'éruptions de grandes provinces basaltiques continentales. La crise permo-triasique coïncide avec la mise en place des trapps de Sibérie, la crise Trias-Jurassique coïncide avec la mise en place de la Province Magmatique de l'Atlantique Central (CAMP) et la crise Crétacé-Tertiaire (K-T) coïncide

avec la mise en place des trapps du Deccan. La mise en place des trapps d'Emeishan est également associée à une période d'extinction, la crise End-Guadalupien (Zhou et al. 2002). Courtillot et Renne (2003) ont généralisé cette coïncidence temporelle à un grand nombre d'événements (Figure 6).

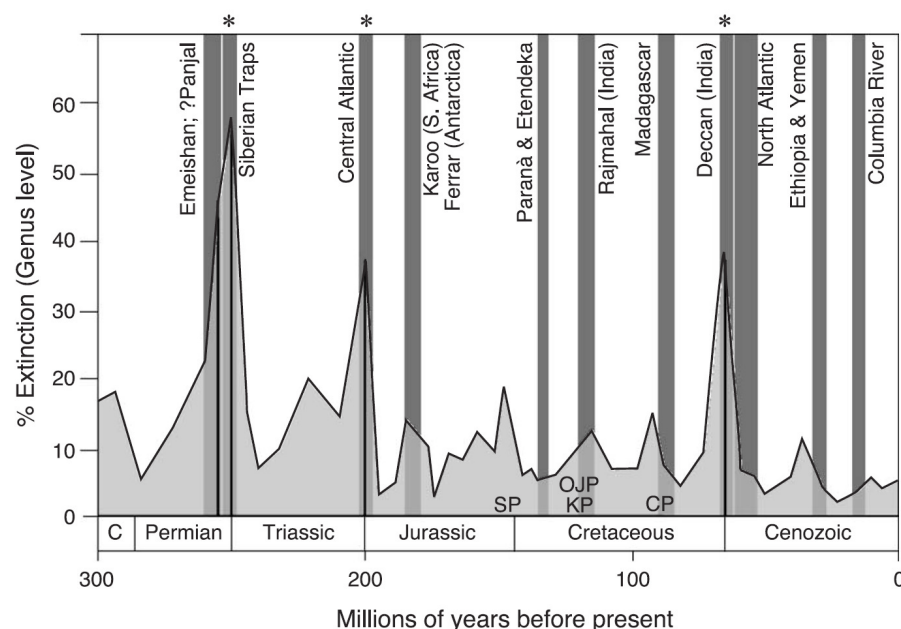


Figure 13 Taux d'extinction de genres marins en fonction du temps comparé aux périodes d'éruptions des grandes provinces basaltiques continentales (d'après White et Saunders 2005).

Après cette description de l'ensemble des événements liés à la mise en place des grandes provinces magmatiques, nous allons nous focaliser sur le cas des trapps d'Emeishan, associés à la crise fini-Guadalupienne.

III. Le cas d'Emeishan

III.1 La crise fini-Guadalupienne

Pendant longtemps, la fin du Permien a été considérée comme une période de crise prolongée (Erwin 1993). Cependant Stanley et Yang (1994) ont montré que cette grande période d'extinction comprend en fait deux épisodes de crise distincts. Les travaux récents de Retallack et al. (2006) confirment que deux extinctions de masse, abruptes mais géologiquement distinctes, ont eu lieu à la fin du Permien, pour les espèces terrestres.

L'extinction la plus jeune intervient à la fin du Permien (il y a ~ 251 Ma) lors de la mise en place des trapps de Sibérie. La plus ancienne intervient à la fin du Guadalupien (~260 Ma) lors de la mise en place des trapps d'Emeishan. La grande province magmatique d'Emeishan est relativement petite mais elle est associée à une crise biologique majeure. Pendant la crise fini-Guadalupienne, près de 35% des genres disparaissent (Bowring et al. 1998). Ce taux d'extinction est confirmé par l'inventaire de la diversité des fossiles établi par Rohde et Muller (2004).

III.2 Les changements climatiques

La fin du Guadalupien est marquée par une baisse majeure du niveau des mers (Hallam and Wignall 1999). Dans les séries permienues en Chine, la baisse du niveau des mers pourrait être liée au soulèvement thermique régional de la lithosphère précédant l'éruption des basaltes d'Emeishan (Chung et al. 1998). Cependant, la régression observée est globale et d'autres mécanismes ont dû intervenir. Cette régression est vraisemblablement liée à la croissante rapide de calottes sur des continents en position polaire. Hallam et Wignall (1999) estiment que cette période pourrait avoir connu un niveau des mers des plus bas.

Le lien entre la régression et la crise fini-Guadalupienne est assez fort, et de nombreuses études de cette crise évoquent la disparition de niches écologiques marines parmi les causes de l'extinction (Hallam and Wignall 1997). Les variations du niveau de la mer sont symptomatiques de perturbations climatiques et océanographiques globales. Ces perturbations sont très probablement les principales causes de la crise de la biosphère.

III.3 Le dégazage potentiel des basaltes d'Emeishan

Du fait de leur âge et de leur position dans une région tectoniquement active, les basaltes d'Emeishan ont été en grandes parties érodés. Aussi est-il difficile d'estimer précisément le volume total de lave émis. Les estimations les plus raisonnables sont probablement celles de Courtillot et Renne (2003). Malgré une faible surface actuellement exposée (~ 0.3 Mkm²) Courtillot et Renne pensent que la surface initiale devait être comprise entre 2 et 5 Mkm² pour un volume total d'environ 1 Mkm³.

Des estimations des gaz soufrés émis dans des volcans actifs permettent à Self et al. (2006) de penser que les basaltes des grandes provinces magmatiques émettent environ 5 à 7 Mt de SO_2 par kilomètre cube de lave. Ces chiffres ont été revus à la baisse ($\sim 3.5 \text{ Mt SO}_2/\text{km}^3$ de lave) après l'étude d'inclusions vitreuses (Self et al. 2008). On peut donc estimer que les basaltes d'Emeishan ont émis un total d'environ 3 500 000 Mt de SO_2 .

D'autre part, d'après Self et al. (2005) une estimation de la masse du dioxyde de carbone émise peut être obtenue. Si on estime (1) qu'un magma basaltique contient de 0.2 à 0.5 wt% de CO_2 (Self et al. 2005), (2) que le dégazage est très efficace pour un magma aphyrique de faible viscosité (dégazage total du CO_2), et (3) que la densité d'un basalte est de l'ordre de 2750 kg/m^3 , on trouve qu'entre 5.5 et 13.5 Gt de CO_2 sont émises pour chaque kilomètre cube de magma. Des calculs plus précis et prenant en compte les taux d'émission de lave, permettent à Self et al. (2006) d'estimer que le taux de dégazage durant la mise en place des trapps du Deccan est de l'ordre de 220 à 1100 Gt/an. Self et al. (2006) comparent ce taux à la production actuelle de CO_2 anthropogénique ($\sim 6800 \text{ Gt/an}$) et concluent à un impact limité du dégazage de CO_2 magmatique sur l'environnement.

Dans la Figure 14 proposée par Wignall (2001) d'après les données d'extinctions de genres de Sepkoski (1996), on remarque que les basaltes d'Emeishan (point 1) ont un volume relativement « petit » par rapport à d'autres grandes provinces basaltiques continentales (e.g. trapps de Karoo, de Paraná) ou océaniques (e.g. plateau d'Ontong Java ou province Caraïbe-Colombie). Malgré ce « petit » volume, les basaltes d'Emeishan sont responsables d'une crise de la biosphère très importante. Dans la logique d'extinctions de masses liées à un dégazage magmatique, des magmas de compositions proches devraient émettre la même quantité de gaz par unité de volume. De plus grands volumes de basaltes devraient émettre de plus grands volumes de gaz et causer ainsi de plus fortes extinctions. L'absence de corrélation entre l'intensité de la crise biologique et le volume de basalte émis laisse penser que d'autres conséquences de la mise en place des trapps ne sont pas prises en compte.

Notre étude s'est dirigée vers une quantification du dégazage des sédiments dans lesquels les basaltes d'Emeishan se sont mis en place.

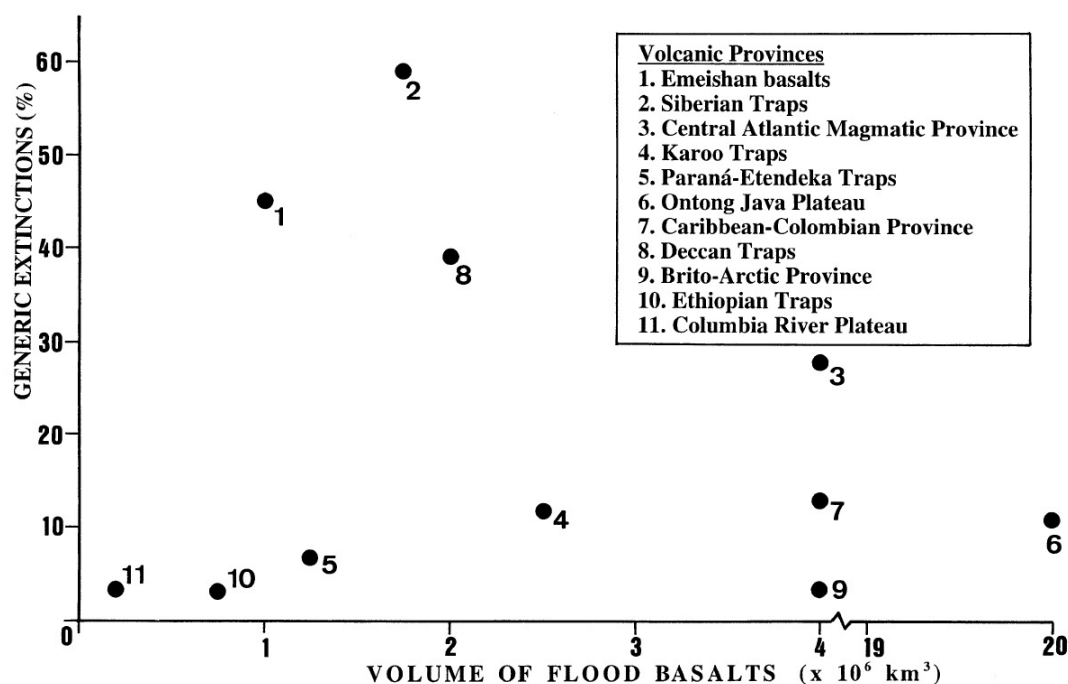


Figure 14 Intensité de l'extinction de genres en fonction du volume de basalte émis. Figure de Wignall (2001) d'après les données d'extinctions de genres de Sepkoski (1996). On remarque qu'il n'y a pas de corrélation entre le volume de basalte et l'intensité de l'extinction.

III.4 Dégazage lors de la mise en place de l'intrusion de Panzhihua associée à la grande province magmatique d'Emeishan

Quantification du dégazage du magma à l'origine de l'intrusion de Panzhihua

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'intrusion basique litée de Panzhihua est considérée comme un sill associé à la grande province magmatique d'Emeishan (Zhou et al. 2005). Ce site est facilement accessible et la présence de mines de magnétite à ciel ouvert offre des affleurements continus et fraîchement exposés. Ce sill nous a servi de laboratoire d'étude pour caractériser l'effet de la mise en place d'un liquide silicaté (magma basique) dans une pile sédimentaire carbonatée (des calcaires dolomitiques).

Si l'on considère que ce sill mesure 19 km de long, 3km d'épaisseur, et 3km de largeur, son volume est environ 171 km³. Il ne s'agit que d'un ordre de grandeur, mais comme l'intrusion de Panzhihua est coupée dans la partie supérieure par une faille, il n'est pas possible de connaître le volume exact de gabbro avant les épisodes tectoniques. La masse approximative de l'intrusion de Panzhihua est 513 Gt (171 km³ de densité égale à 3 t/m³). Faisons l'hypothèse que le magma basique à l'origine de l'intrusion de Panzhihua était composé de 0.2 à 0.5 wt% de CO₂ (estimation de Self et al.

(2005) pour les magmas des LIPs). Le refroidissement de magma émet alors du total de 1.03 à 2.57 Gt de CO₂. Si l'on prend en compte la seule fraction de gaz évolué (60%) comme proposé par Leavitt (1982), on obtient une valeur beaucoup plus faible. Le CO₂ émis lors de la cristallisation du gabbro de Panzhihua pourrait ne pas dépasser 0.62 Gt. Je propose que lors de sa mise en place le magma à l'origine de l'intrusion de Panzhihua a émis entre 0.62 et 2.7 Gt de CO₂.

Comme l'essentiel du système de plomberie magmatique des basaltes d'Emeishan, l'intrusion de Panzhihua s'est mise en place dans des calcaires dolomitiques du Sinien (Néoprotérozoïque). Les teneurs en dioxyde de carbone des carbonates sont très élevées : il y a ~ 44 wt% de CO₂ dans la calcite, et ~ 48 wt% de CO₂ dans de la dolomite. Ces valeurs sont bien supérieures aux teneurs des magmas basique (~ 0.2 à 0.5 wt%). Lors du métamorphisme de contact, l'encaissant carbonaté est susceptible d'émettre une masse considérable de dioxyde de carbone. C'est pour estimer la quantité de dioxyde de carbone émise lors de la mise en place de l'intrusion de Panzhihua que nous avons échantillonné des roches dans l'auréole de contact.

Echantillonnage des roches de l'encaissant

L'objectif des missions de terrain réalisées en juin et décembre 2005 était d'échantillonner des lithologies de l'encaissant de Panzhihua. La géométrie actuelle de l'intrusion empêche un échantillonnage de l'encaissant supérieur (contact tectonique) et/ou latéral. Par contre, il est assez facile de collecter des échantillons d'encaissant en position inférieure par rapport à l'intrusion. Nous avons donc choisi des échantillons métamorphisés au contact inférieur du gabbro.

D'autres échantillons des mêmes niveaux stratigraphiques mais non métamorphisés ont été collectés à plusieurs kilomètres de l'intrusion. Ces échantillons n'appartiennent pas à l'auréole de contact. Nous les avons pris comme « témoins » des roches de l'encaissant avant la mise en place du gabbro de Panzhihua. Afin d'évaluer la pénétration du métamorphisme de contact et l'épaisseur de l'auréole, nous avons également effectué un échantillonnage transverse au contact gabbro – carbonate. Les échantillons ont tous été localisés par GPS (Global Positioning System). Les coordonnées sont indiquées dans la description des échantillons en annexe. Les échantillons sont positionnés sur la Figure 15.

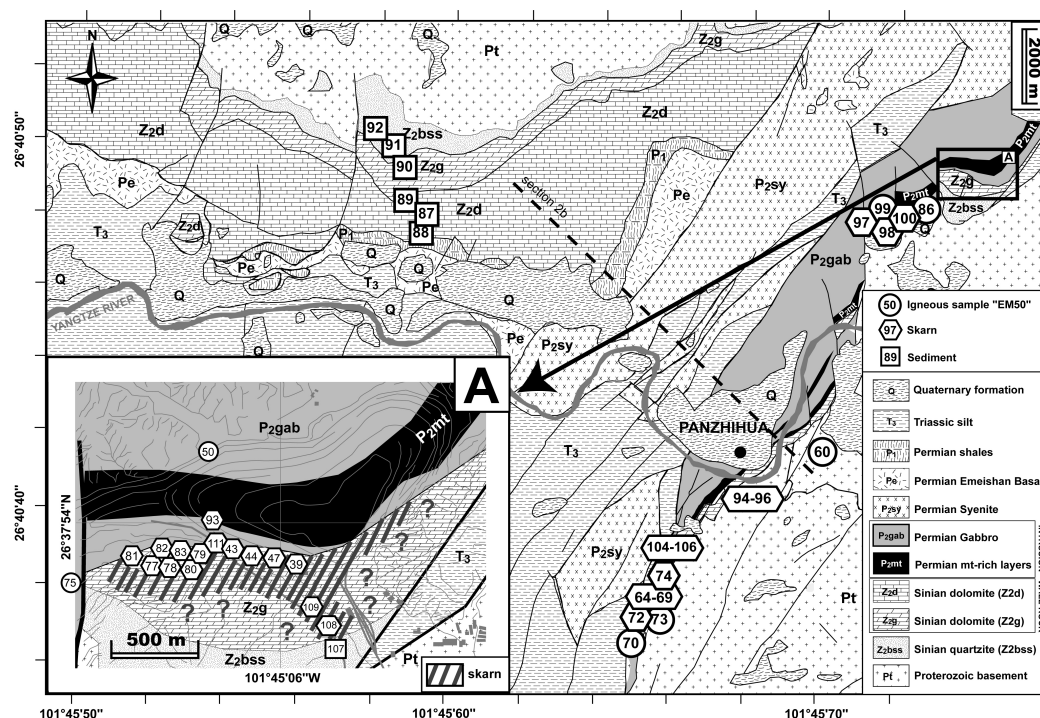
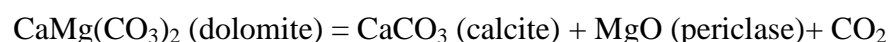


Figure 15 Localisation des échantillons sur une carte géologique simplifiée d'après Tang (1984) et Zhou et al (2005).

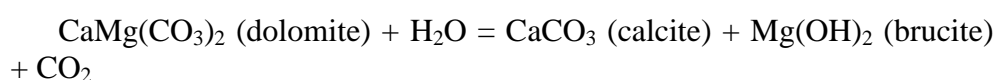
Paragenèses et implications pour le dégazage de CO₂ lié au métamorphisme de contact

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, l'intrusion s'est mise en place dans des dolomies assez pures, avec quelques niveaux contenant de la silice amorphe. Quelques rares niveaux argileux ont été observés et échantillonnés. Des quartzites sont situées en dessous des niveaux de dolomie (voir Figure 15). La composition chimique du protolithe (dolomies non métamorphisées) est relativement simple : CaO, MgO et CO₂ pour les dolomies ; SiO₂, Al₂O₃ (5.7 wt%) et K₂O (2.6 wt%) pour les quartzites.

Les métasédiments de l'auréole de contact sont principalement des marbres à brucite (Mg(OH)₂). La brucite est apparue après hydratation du périclase formé par métamorphisme thermique (~ 700°C) de dolomite suivant la réaction.



Nous n'excluons pas la possibilité de formation directe de brucite à partir de dolomite selon la réaction étudiée par Turner (1965):

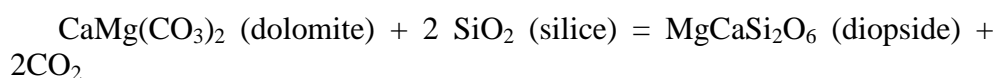
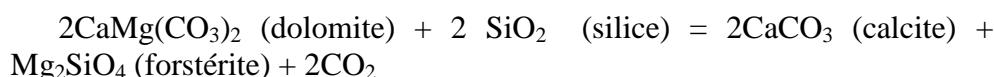


Cette réaction a lieu dès 400°C lorsque la pression partielle en eau est très élevée et lorsque la pression partielle en dioxyde de carbone est faible.

Nous n'avons pas d'évidence de forte pression partielle en eau : les calcaires dolomitiques sont plutôt des systèmes peu hydratés et avec un fort rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Nous n'avons pas non plus de preuve directe de la formation de périclase même si la brucite, minéral plutôt fibreux, apparaît sur les lames minces dans des secteurs relativement prismatiques qui pourraient être des fantômes de périclase.

Quel que soit le mécanisme de formation de la brucite, le bilan de masse est identique : la partie magnésienne de la dolomite est décarbonatée et hydratée. Si cette réaction est totale, chaque gramme de dolomite émet environ 0.24 gramme de dioxyde de carbone. Cette réaction est accompagnée d'une perte de volume importante (~ 27%). La porosité créée rend possible la circulation de fluides. Elle facilite à la fois l'hydratation du périclase (s'il est effectivement formé) et l'expulsion du dioxyde de carbone.

D'autres types de métasédiments ont été formés dans l'auréole de contact de Panzhihua. Une description sommaire des échantillons est proposée dans les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit. Les carbonates contenant de la silice ont été métamorphisés en marbre à forstérite (Mg_2SiO_4) ou à diopside ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) selon les réactions :



La réaction de formation de la forstérite produit 0.18 grammes de dioxyde de carbone par gramme de roche et la réaction de formation du diopside produit 0.29 grammes de dioxyde de carbone par gramme de roche. Ces réactions interviennent dans des gammes de température plutôt inférieures à la température de formation du périclase. Le diopside est formé lorsque la température est ~400°C et la forstérite est formée lorsque la température est ~500°C. La présence de silice dans les dolomies, éventuellement liée à des argiles, ou à de la calcédoine, n'entraîne pas une diminution très significative du dégazage potentiel lors du métamorphisme de contact, en multipliant les réactions possibles, elle permet une décarbonatation théorique de l'ordre de 20-30 wt%. Nous avons montré dans la chapitre 4 de ce manuscrit que la décarbonatation mesurée pour Panzhihua atteint en fait 11.7 wt% pour des protolithes relativement riches en silicium.

La carte géologique au 1/50000 de Panzhihua montre que la séquence sédimentaire se poursuit dans au-delà des dolomies dans l'auréole de contact. Lors de notre échantillonnage, nous avons effectivement observé des quartzites en dessous des dolomies, à environ 450m du contact avec l'intrusion. Contrairement aux dolomies qui ont été fortement affectées par le métamorphisme de contact, les quartzites échantillonnés à proximité du contact (450 m) ne sont pas très différentes des quartzites échantillonnés loin du contact. Leur analyse chimique montre une perte au feu très faible

inférieure à 1 wt% (voir chapitre 3 de ce manuscrit). Il est très probable que la perte au feu soit liée à l'eau. Nous avons choisi d'ignorer les faibles quantités de dioxyde de carbone potentiellement émises lors du métamorphisme de contact des quartzites.

Cependant, l'existence d'une frontière chimique dolomie-quartzite permet de contraindre simplement l'épaisseur de dolomie affectée par le métamorphisme de contact : jusqu'à cette limite (450 m en surface donc une épaisseur de sédiment d'environ 300 m en prenant en compte le pendage), les dolomies ont été transformées en marbres à brucite essentiellement, avec ponctuellement des marbres à olivine et diopside (Figure 16).

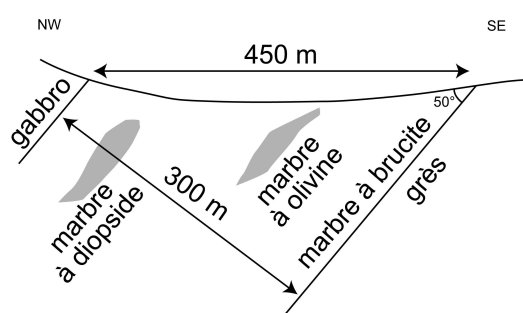


Figure 16 Coupe simplifiée de l'auréole de contact de Panzhihua

Estimation de la quantité de CO₂ totale produite à Panzhihua

Une estimation chiffrée du dégazage nécessite de connaître (1) le volume de dolomie affecté par la décarbonatation, (2) le pourcentage de dolomite transformée en calcite et brucite.

Le volume exact de dolomie affectée par le métamorphisme de contact est difficile à estimer. Une partie de l'auréole a été érodée, et la partie restante n'est exposée que sur sa tranche. Aussi, seuls sont possibles des calculs d'ordre de grandeur. On considère que l'encaissant au contact inférieur de l'intrusion a été métamorphisé sur la même épaisseur (300 m). On connaît la longueur de l'intrusion (19 km) et on peut penser que sa largeur est de l'ordre de 3 km. Le volume total de dolomie affectée par le métamorphisme de contact est d'environ 17.1 km³. Si l'on estime que la masse volumique moyenne des dolomies est 2750 kg/m³, un total de 47 Gt de dolomie a été métamorphisé.

Dans cette auréole de contact, jusqu'à 23.9 wt% de dioxyde de carbone a pu être émis. Il convient d'estimer si la réaction de formation de décarbonatation de la dolomite qui entraîne la formation de calcite et brucite a été totale. Cette estimation peut être faite grâce à un bilan chimique. Les dolomies sont un système fermé pour MgO et CaO mais les phases fluides (CO₂ et H₂O) sont mobilisées et fonctionnent en système ouvert. Globalement, du dioxyde de carbone est remplacé par de l'eau. Les teneurs en ces deux espèces n'ont pas été mesurées. Nous avons par contre mesuré la perte au feu qui correspond essentiellement à la somme des teneurs en dioxyde de carbone et en eau.

Dans un système purement théorique les dolomites ont une perte au feu égale à :

$$LOI_{\text{dolomite}} = 2 \cdot M(\text{CO}_2) / M(\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2) = 0.477 = 47.7 \text{ wt\%}$$

Dans cette équation $M(\text{CO}_2)$ est la masse molaire du dioxyde de carbone et $M(\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2)$ est la masse molaire de la dolomite.

De la même manière, en fin de réaction, la perte au feu théorique est égale à :

$$LOI_{\text{marbre à brucite}} = (M(\text{CO}_2) + M(\text{H}_2\text{O})) / ((M(\text{CaCO}_3) + M(\text{Mg}(\text{OH})_2))) = 0.391 = 39.1 \text{ wt\%}$$

avec

$M(\text{CO}_2)$ = masse molaire du dioxyde de carbone

$M(\text{H}_2\text{O})$ = masse molaire de l'eau

$M(\text{CaCO}_3)$ = masse molaire de la calcite

$M(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ = masse molaire de la brucite

Selon l'avancement de la réaction de décarbonatation/hydratation de la dolomie en calcite et brucite, la perte au feu théorique des marbres à brucite se situe entre 47.7 wt% (si aucune décarbonatation/hydratation) et 39.1 wt% (si 100% de décarbonatation/hydratation).

Les valeurs de perte au feu mesurées pour les marbres à brucite les plus purs (avec les plus faibles valeurs en silicium et aluminium) sont comprises entre 38.3 et 39.0 wt%. Ces valeurs sont très proches de celles attendues lorsque la totalité de la dolomite est déstabilisée en périclase, calcite et dioxyde de carbone puis lorsque la totalité du périclase est hydraté en brucite (Figure 17). Le fait que les pertes au feu soient inférieures peut traduire (1) une hydratation incomplète, avec éventuellement persistance de périclase (bien que nous n'en ayons pas identifié) (2) une mesure trop imprécise de la perte au feu ou (3) une diminution de la perte au feu liée à la présence de quelques rares silicates, oxydes ou sulfures. Le fait que les valeurs mesurées de perte au feu des marbres à brucite soient inférieures aux valeurs théoriques, ne pose pas réellement de problème lorsqu'on observe la différence entre la valeur théorique de la perte au feu des dolomies (47.7 wt%) et les valeurs mesurées (~ 46.2 wt%) (Figure 17) et que l'on connaît la précision attendue sur une mesure de perte au feu (+/- 1 wt%).

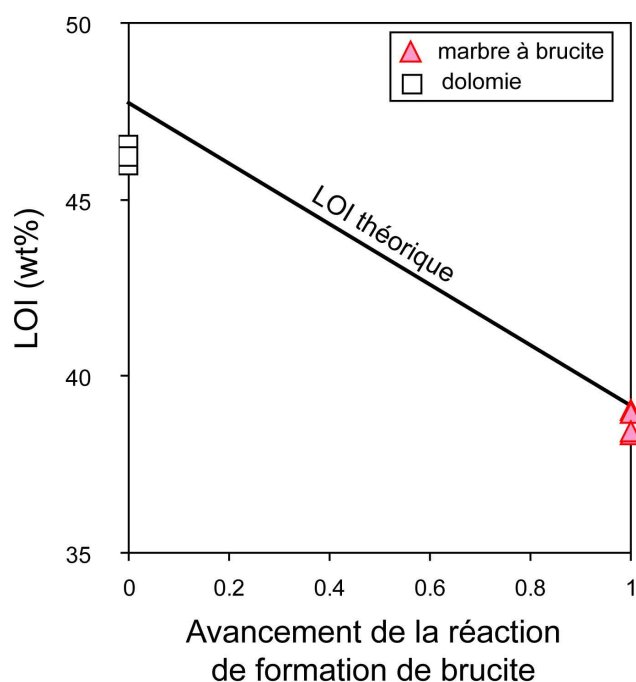


Figure 17 Perte au feu théorique et mesurée pour des échantillons de dolomie et de marbre à brucite.

Les échantillons de marbre à brucite semblent donc avoir subi une réaction de décarbonatation/hydratation quasi-totale. C'est très net pour des échantillons situés dans la partie nord-est de l'intrusion (EM39) comme pour des échantillons situés dans la partie sud-est de l'intrusion (EM65). L'échantillonnage transverse à l'auréole ne permet pas actuellement de connaître de façon certaine l'avancement de la décarbonatation/hydratation loin du contact. Il faudrait pour cela un échantillonnage plus régulier et une cartographie précise de l'auréole de contact. Si on ne regarde que l'ordre de grandeur, l'auréole de contact est essentiellement composée de marbre à brucite. Même les échantillons les plus éloignés ont une perte au feu très faible (pour EM108, LOI = 32.3 wt%) ce qui fait plutôt penser à une décarbonatation très avancée. Notre modèle fait l'hypothèse que l'encaissant était uniquement constitué de dolomie et que lors du métamorphisme de contact, la dolomite a été totalement transformée en brucite et calcite en libérant du CO_2 .

Le dégazage total lié au métamorphisme de contact des dolomies sous-jacentes à l'intrusion de Panzhihua est de l'ordre de 23.9% de 47 Gt, c'est-à-dire 11.2 Gt de CO_2 . Il s'agit d'une estimation pour la partie inférieure de l'auréole de contact uniquement. Le contact supérieur de l'intrusion n'est actuellement pas un contact magmatique mais un contact tectonique (faille). Nous ne pouvons donc pas observer l'épaisseur de la partie supérieure de l'auréole de contact sur le terrain, mais nous pouvons faire des hypothèses.

L'épaisseur moyenne des dolomies du Sinien dans le Sichuan est d'environ 700 m. Seuls 350 m de dolomie métamorphisée sont observés en dessous de l'intrusion. On estime donc à ~350 m l'épaisseur de dolomie du Sinien au contact supérieur de l'intrusion. Au dessus des dolomies siniennes

se trouvent des argiles (~450 m) puis de nouveau des dolomies (du Cambrien et de l'Ordovicien) sur une épaisseur d'environ 750 m. Toute cette séquence n'est pas exposée actuellement à Panzhihua mais permet d'imaginer la géométrie lors de la mise en place de l'intrusion.

Les fluides de haute température ont tendance à monter. La circulation de fluides chauds a dû être plus intense dans l'auréole de contact en position supérieure à l'intrusion. Le transfert thermique a dû être plus important que dans l'auréole inférieure.

Nous proposons que l'auréole de contact supérieure à l'intrusion de Panzhihua devait être au moins aussi épaisse que l'auréole de contact inférieure à l'intrusion. Il faut donc multiplier la quantité de CO₂ émis par la partie inférieure de l'auréole par au moins deux pour obtenir une estimation régionale du dégazage lié au métamorphisme de contact lors de la mise en place de l'intrusion de Panzhihua.

Le dégazage total de Panzhihua est donc la somme du dégazage d'origine magmatique (entre 0.62 et 2.7 Gt de CO₂) et du dégazage lié au métamorphisme de contact des dolomies (22.4 Gt de CO₂). Selon les estimations que l'on choisi, le dégazage lié à la mise en place de l'intrusion de Panzhihua a été multiplié par un facteur allant de 8 à 36. L'auréole de métamorphisme de contact constitue l'essentiel du dégazage associé à la mise en place du magma à l'origine du gabbro de Panzhihua.

IV. Les modalités du dégazage lors du métamorphisme de contact, les modèles de Svensen.

Comme nous venons de le montrer, de grands volumes de gaz sont formés lors du métamorphisme de contact des roches sédimentaires au contact de sills. Comprendre le mécanisme d'évacuation des gaz depuis l'auréole de métamorphisme de contact vers la surface est un enjeu majeur pour juger de l'importance du transfert des gaz vers l'environnement et leur impact sur le climat.

IV.1 Modalités du dégazage de méthane en mer de Norvège

Depuis quelques années, Svensen et al. (2004; 2006; 2007) et Jamveit et al. (2004) ont étudié le transfert des gaz formés lors du métamorphisme de contact. Leurs travaux ont été focalisés sur le cas du métamorphisme de roches sédimentaires contenant une fraction de matière organique. Les gaz formés (essentiellement CH_4 et CO_2) sont expulsés vers la surface. Une grande partie du transfert est certainement localisée au niveau de failles et fractures dans les roches encaissantes. Cependant Svensen et al. (2004) ont montré que d'autres chemins étaient utilisés : les « Hydrothermal Vent Complexes » (complexes d'événements hydrothermaux), véritable système de conduits d'évacuation des fluides.

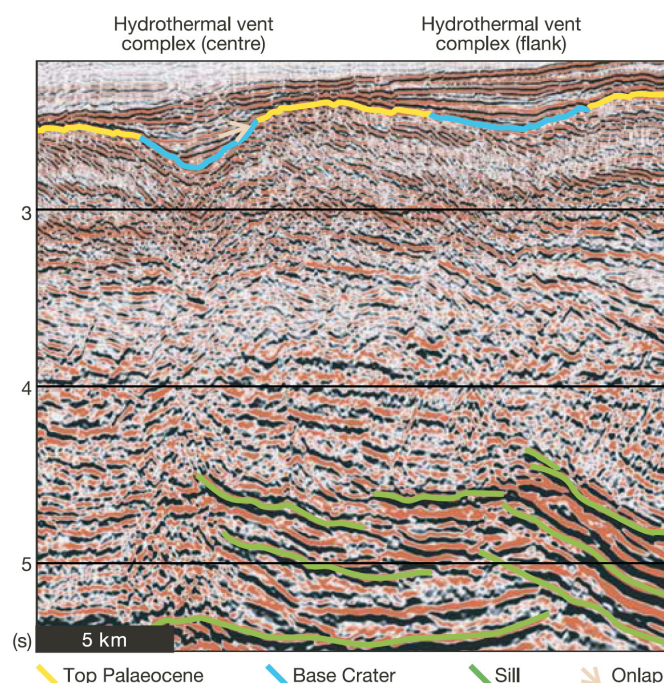


Figure 18 Profils de sismique réflexion montrant deux complexes d'événements hydrothermaux (Hydrothermal Vent Complexes) dans le sud est du bassin de Vøring, dans la mer de Norvège. D'après Svensen et al. (2004)

Des structures hydrothermales sous-marines ont été étudiées dans les bassins de Vøring et Møre dans la mer de Norvège. La plupart des complexes d'événements hydrothermaux sont formés aux terminaisons de sills comme le montre la Figure 18. Ce profil, obtenu par des méthodes de sismique réflexion, présente la géométrie des structures géologiques dans le bassin de Vøring. Aux extrémités des sills (en vert dans la Figure 18), des zones verticales présentent des réflecteurs sismiques peu marqués. Ces zones sont interprétées comme des conduits d'évacuation des fluides libérés lors du métamorphisme de contact des roches sédimentaires. Elles sont constituées de brèches. L'absence de stratification des brèches explique l'absence de réflecteurs marqués dans ces zones. Des cratères observés au sommet des conduits témoignent de la puissance des éruptions phréatiques qui forment les complexes d'événements hydrothermaux. Dans le cas du bassin de Vøring, Svensen et al. (2004) proposent que la pénétration de grands volumes de magma d'origine mantellique dans des sédiments riches en carbone a produit l'émission explosive de méthane dans le Nord Est de l'Atlantique. D'après les interprétations de profils sismiques et la biostratigraphie, le méthane aurait été transféré vers l'océan et l'atmosphère par les complexes d'événements hydrothermaux au moment de la limite Paléocène Eocène (il y a 55.8 Ma). Il ne s'agit pas d'un phénomène local et anecdotique. Des milliers de complexes d'événements hydrothermaux ont été identifiés par Svensen et al. (2004) sur des profils de sismique réflexion en mer de Norvège. Cet événement responsable d'une émission de 300 à 3000 Gt de CH₄ pourrait être l'explication de l'épisode intense de réchauffement climatique au début de l'Eocène. Il pourrait expliquer les enregistrements isotopiques observés, avec de forts excès en isotopes légers du carbone et de l'oxygène.

IV.2 Modalités du dégazage de dioxyde de carbone dans le bassin de Karoo

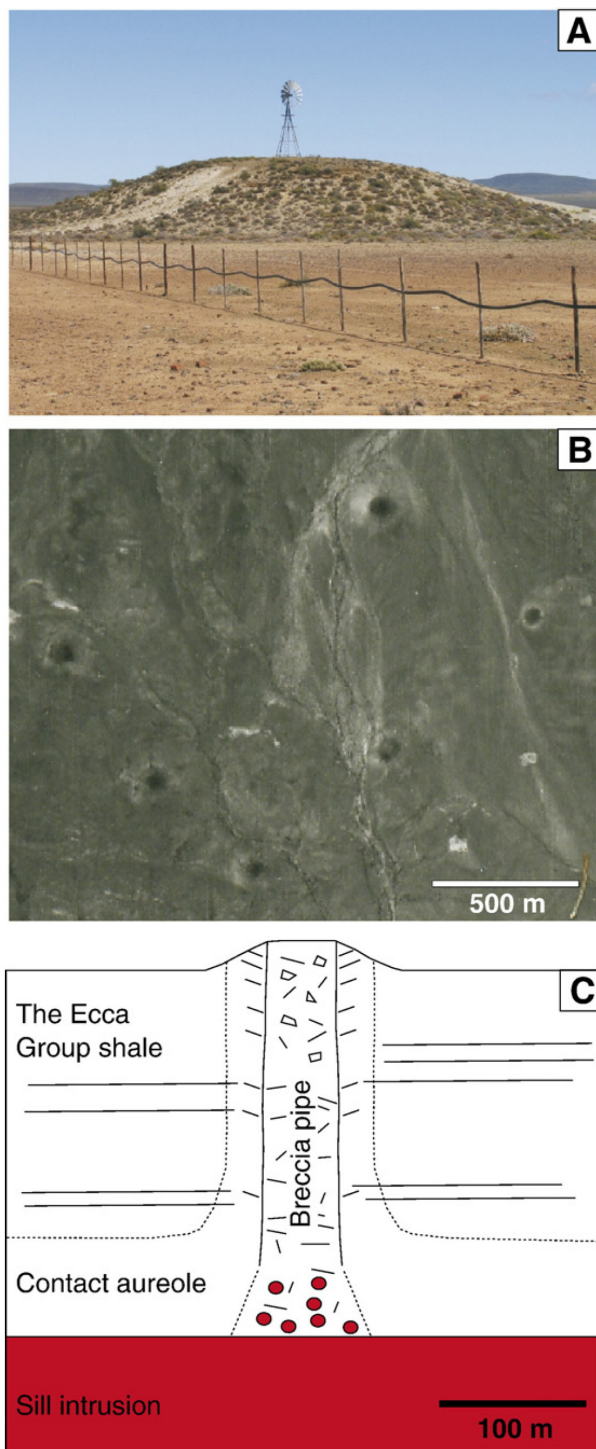


Figure 19 Breccia pipe dans la partie Ouest du bassin de Karoo (Afrique du Sud). D'après Svensen et al. (2007).

Le modèle de formation de complexes d'événements hydrothermaux a été confirmé par une étude de terrain réalisée par Svensen et al. (2006; 2007) en

Afrique du Sud. Des dômes ont été identifiés dans le paysage du bassin de Karoo (Figure 19a). Ils sont nombreux et assez régulièrement espacés comme en témoigne la photo aérienne présentée dans la Figure 19b. Les structures circulaires sont constituées de brèches. Svensen et al. (2007) interprètent ces édifices comme la partie supérieure de conduits bréchifiés (« breccia pipes »). La Figure 19c fait une synthèse de ces interprétations et de l'étude de carottes.

La formation des complexes d'événements hydrothermaux dans le bassin de Karoo serait liée à la déstabilisation de la matière organique contenue dans les argiles lors du métamorphisme de contact. En étudiant la variation des concentrations en carbone organique total (TOC) à proximité des sills, Svensen et al. (2007) ont calculé qu'entre 294 et 504 Gt de carbone ont été transférées vers l'atmosphère sous forme de gaz à effet de serre pendant l'épisode de métamorphisme de contact dans la zone de Loriesfontein (650 km²), à l'ouest du bassin de Karoo. Cette masse est équivalente à 394 à 675 Gt de méthane ou 1076 à 1845 Gt de dioxyde de carbone émis dans la partie occidentale du bassin de Karoo. Une extrapolation à l'échelle de tout le bassin de Karoo (50000 km²) montre que jusqu'à 27400 Gt de CO₂ pourraient avoir été émises (Svensen et al. 2007).

La datation de zircons dans les pipes (182.5 ± 0.4 Ma) montre que ce dégazage est contemporain au réchauffement climatique du Toarcien. Il est probable que le dégazage des sédiments du bassin de Karoo lié au métamorphisme de contact soit l'une des causes du réchauffement climatique du Toarcien (Svensen et al. 2007).

V. Les trapps de Sibérie et la crise permo-triasique

Dans cette thèse, je défends l'idée d'un impact majeur du métamorphisme de contact lors de la mise en place des grandes provinces magmatiques sur les crises de la biosphère et sur l'environnement. Pour tester cette hypothèse, il est nécessaire de la confronter aux événements survenus lors de la mise en place des trapps de Sibérie (l'une des plus grandes provinces magmatiques), coïncidant avec la crise permo-triasique (peut être la plus grande crise biologique de tous les temps).

V.1 Les trapps de Sibérie : une immense province magmatique

Les trapps de Sibérie couvrent actuellement 0.4 Mkm² (Courtillet and Renne 2003) mais il y a des indices prouvant qu'ils étaient bien plus vastes. Reichow et al. (2002) proposent d'étendre les frontières des trapps de Sibérie près de 1000km plus à l'ouest en étudiant des carottages effectués dans le bassin ouest-sibérien (Figure 20). Les basaltes y sont recouverts par les sédiments du Jurassique, du Crétacé et du Cénozoïque. Il faut également ajouter une partie tectonisée des trapps dans la région du Taymir au nord. Enfin, dans les parties sud et est, les sills couvrent une surface supérieure à 1.5 Mkm².

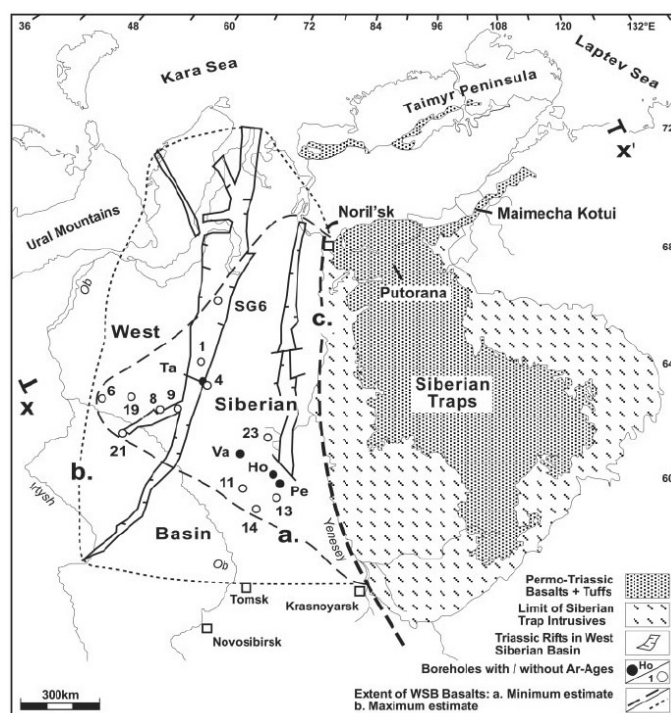


Figure 20 Carte géologique simplifiée des trapps de Sibérie (d'après Reichow et al. 2002).

Une surface de l'ordre 3.9 Mkm^2 pour un volume supérieur à 3 Mkm^3 sont désormais admis pour la grande province magmatique de Sibérie.

Les trapps de Sibérie comportent ~20% de tuffs basiques dont l'origine n'est pas bien déterminée. Il pourrait y avoir un lien entre les tuffs et la séquence sédimentaire riche en charbon et anhydrite par lesquels les magmas ont fait intrusion. Le gisement de Ni-Cu-PGE de Noril'sk, exceptionnellement grand et riche, pourrait être lié à cette interaction (Naldrett 1992). Cette interaction pourrait être responsable de l'éruption explosive de magmas basaltiques riches en soufre et en dioxyde de carbone ayant un impact majeur sur l'environnement (Campbell et al. 1992).

V.2 Datations des trapps et de la limite permotriasique

Renne et Basu (1991) ont effectué des datations $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sur des basaltes de la partie principale des trapps. Ils auraient été mis en place il y a $248.3 \pm 0.3 \text{ Ma}$ lors d'un événement durant $0.9 \pm 0.8 \text{ Ma}$. Une recalibration a déplacé ces âges à $250.1 \pm 1.6 \text{ Ma}$ (Renne et al. 1995).

Campbell et al. (1992) ont effectué des datations U-Pb sur zircons (SHRIMP) et ont obtenu des âges proches : $251.1 \pm 3.6 \text{ Ma}$. Kamo et al. (1996) ont obtenu des âges compatibles ($251.2 \pm 0.3 \text{ Ma}$) dans une intrusion à la base de la série.

La stratigraphie magnétique montre un très petit nombre d'inversions (une seule est certaine, d'autres sont possibles mais incertaines), observation

compatible avec l'hypothèse d'une faible durée de l'évènement magmatique.

Dans sa thèse, Hofmann (1997) fait une synthèse des âges proposés dans la littérature, et avec de nouvelles mesures sur des échantillons couvrant une plus grande surface et conclut à un âge de 250 Ma pour une durée inférieure à 1 million d'années.

La limite Permo-Trias a pu être datée grâce à des couches de cendres découvertes immédiatement en dessus et au dessous de la limite paléontologique dans les régions d'Emeishan et de Shangsi dans le Sud Ouest de la Chine.

Les datations proposées pour les cendres les plus proches sont :

- 251.2 +/- 3.4 Ma (U-Pb sur zircons) (Claoué-Long et al. 1991)
- 249.9 +/- 1.5 Ma (40Ar/39Ar sur sanidine) (Renne et al. 1995)
- 251.4 +/- 0.3 Ma (U-Pb sur zircons) (Bowring et al. 1998)
- >253 Ma (U-Pb sur zircons) (Mundil et al. 2001)

Renne (1998), souligne l'importance de dater avec la même méthode les couches de cendres et les trapps et conclue à une différence d'âge de 0.0 +/- 0.4 Ma. Les trapps de Sibérie peuvent donc être considérés comme synchrones de la limite permo-triasique.

V.3 Effets de la mise en place des trapps

Les processus à la base de l'extinction de la limite Permo-Trias ont été synthétisés par Wignall (2001): il y a peu de doute que la mise en place des trapps de Sibérie a joué un rôle central dans la plus grande extinction du Phanérozoïque. Holser et Magaritz (1987) ont étudié la séquence des événements lors des quelques millions d'années avant et après la crise PT. Ils notent de changements considérables des compositions isotopiques en C, S et Sr de l'eau de mer. Le $\delta^{13}\text{C}$ subit quelques variations de court terme avant un brusque bouleversement à la limite PT. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente après la limite P/T, probablement en relation avec une hausse de l'altération continentale liée aux pluies acides. C'est ce que propose Dessert et al. (2001) dans le cas des trapps du Deccan.

La diminution de la glaciation du Paléozoïque récent et une remontée rapide du niveau de la mer sont autant d'indices de bouleversements climatiques majeurs que l'on peut vraisemblablement corrélérer avec l'extinction massive de la biosphère.

Renne et al. (2001) admettent que tout se passe de façon assez rapide, mais non instantanée. Il faut probablement un million d'années entre la régression et la crise P/T. Le volcanisme explosif a d'abord été responsable d'un refroidissement (Campbell et al. 1992). L'augmentation des teneurs atmosphériques en gaz à effet de serre entraîne ensuite une phase majeure de réchauffement climatique (notamment le dioxyde de carbone ; (Martin and Macdougall 1995; Dessert et al. 2001)).

V.4 Dégazage potentiel du bassin sédimentaire dans lequel les trapps de Sibérie se sont mis en place

Les trapps de Sibérie se sont mis en place dans un bassin sédimentaire. La carte géologique de Sibérie (Figure 21) simplifiée d'après Malitch (1999) et Reichow et al. (2002) montre (1) qu'une grande partie des trapps de Sibérie n'affleure pas et est située sous le bassin sibérien occidental, (2) que les trapps sont entourés d'une intense ramification de conduits magmatiques (intrusions et sills en noir sur la carte).

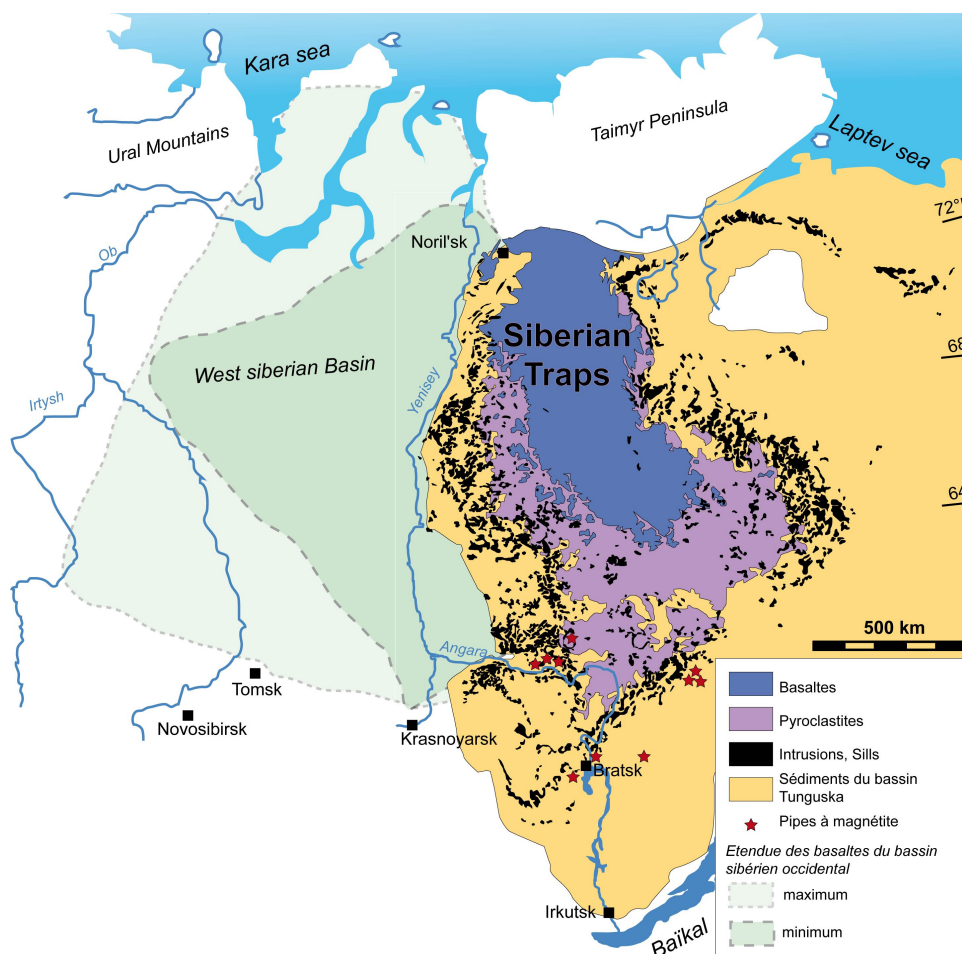


Figure 21 Carte des trapps de Sibérie, simplifiée d'après Malitch (1999) et Reichow (2002). On remarque qu'une grande partie des trapps de Sibérie est recouverte par le bassin sédimentaire sibérien occidental. Un intense réseau de sills et d'intrusions est contemporain de la mise en place de la grande province magmatique.

La présence d'un réseau très développé d'intrusions et de sills dans ces bassins sédimentaires composés de carbonates, de roches carbonées et d'évaporites, laisse penser que le métamorphisme de contact a probablement été colossal et varié. Il a pu libérer d'immenses volumes de gaz (CO_2 , SO_2 , chlorures) et avoir un impact considérable sur l'environnement.

V.5. Etude de terrain et perspectives

En août 2006, Svere Planke (Volcanic Basins Petroleum Research/PGP Oslo), Henrik Svensen (PGP Oslo), Stephane Polteau (PGP Oslo), Alexander Polozov (Institute of Geochemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences), Linda Elkins-Tanton (MIT), Nicholas Arndt et moi-même avons participé à une campagne de terrain en Sibérie dont l'objectif était d'étudier les effets du métamorphisme de contact lors de la mise en place des trapps. La mission était consacrée à deux sites principaux : (1) Noril'sk au nord de la Sibérie, lieu d'assimilation d'évaporite où des carottes réalisées par « Noril'sk Nickel » étaient mises à disposition et (2) la région de Bratsk présentant un certain nombre de diatrèmes à magnétite. C'est sur ce second site que j'ai participé à la campagne d'échantillonnage.

Ce site a été étudié dans les années 1960. Un inventaire des ressources minières réalisé par le gouvernement russe a été organisé en Sibérie. Une campagne aéromagnétique a été menée dans la région de Bratsk. Une forte déviation a été observée au dessus de structures circulaires (étoiles rouges sur la Figure 21). Cette déviation est corrélée à une anomalie gravimétrique. Elle est liée à une importante minéralisation de magnétite sous la forme de diatrèmes (Figure 22a et b). Ces minéralisations sont formées par des processus de métasomatisme hydrothermaux (Von der Flaass 1997).

Après la prospection géophysique, une grande campagne de carottage a été menée dans les années 1970. De multiples carottes ont été étudiées, certaines mesurant plus d'un kilomètre. Elles ont permis de noter une zonation du gisement à l'intérieur du diatrème. Cette zonation semble liée à la nature de l'encaissant. La Figure 23 présente une coupe schématique d'un diatrème type. Initié au contact d'un sill de dolérite, le diatrème comprend une partie très riche en magnétite à sa base. Au dessus, on rencontre des mélanges magnétite + NaCl ou magnétite + calcite selon les interactions des fluides avec l'encaissant. Un front de métasomatisme contamine l'encaissant et étend latéralement la zone minéralisée.

Après qu'un bilan des ressources du gisement ait été rédigé, les carottes ont été laissées sur place dans des cabanes en bois soumises aux intempéries. C'est pour récupérer quelques échantillons des carottes que nous sommes allés sur place. Nous avons constaté que les toits des locaux dans lesquels sont entreposées les carottes ont été détruits par le rude climat sibérien. Une bonne partie des carottes a été abîmée et n'est plus exploitable. Nous avons quand même réussi à échantillonner une carotte en excellent état, localisée sur la Figure 22c.

Après l'échantillonnage nos objectifs étaient :

(1) Identifier les premiers sédiments déposés dans le lac, immédiatement après formation du cratère. Les dater par micropaléontologie pour préciser la chronologie par rapport à la crise permo-triasique et par rapport à la mise en place des trapps.

(2) Analyser les inclusions fluides dans les veines d'anhydrite qui sont nombreuses dans la brèche qui compose le diatrème, ces analyses permettant de caractériser la composition chimique des fluides émis ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_2/\text{CH}_4$).

(3) Échantillonner et analyser les skarns au contact des sills de dolérite pour estimer la masse de volatils dégazée.

Notre mission a été particulièrement réussie grâce à l'expérience des Norvégiens (Svere Planke, Henrik Svensen et Stéphane Polteau) qui ont organisé cette campagne de façon remarquable. Cependant, et malgré des efforts considérables à Oslo et Moscou, des problèmes de douanes ont empêché de rapatrier les 250 kg d'échantillons en Europe avant le mois de mai 2008. L'étude et l'analyse des échantillons de Sibérie ne fait que commencer...

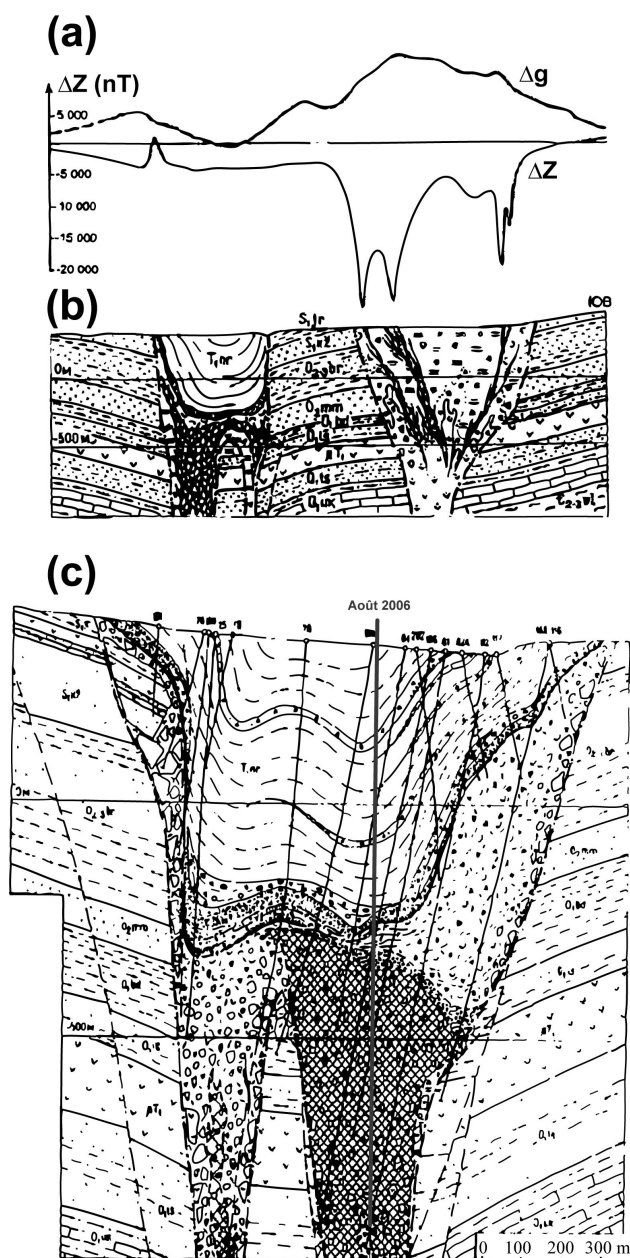


Figure 22 (a) Signaux aéromagnétique et gravimétrique au dessus des diatrèmes. (b) Coupe géologique montrant la structure du diatrème. (c) Localisation des carottes prélevées dans le diatrème de Oktyabrskoe

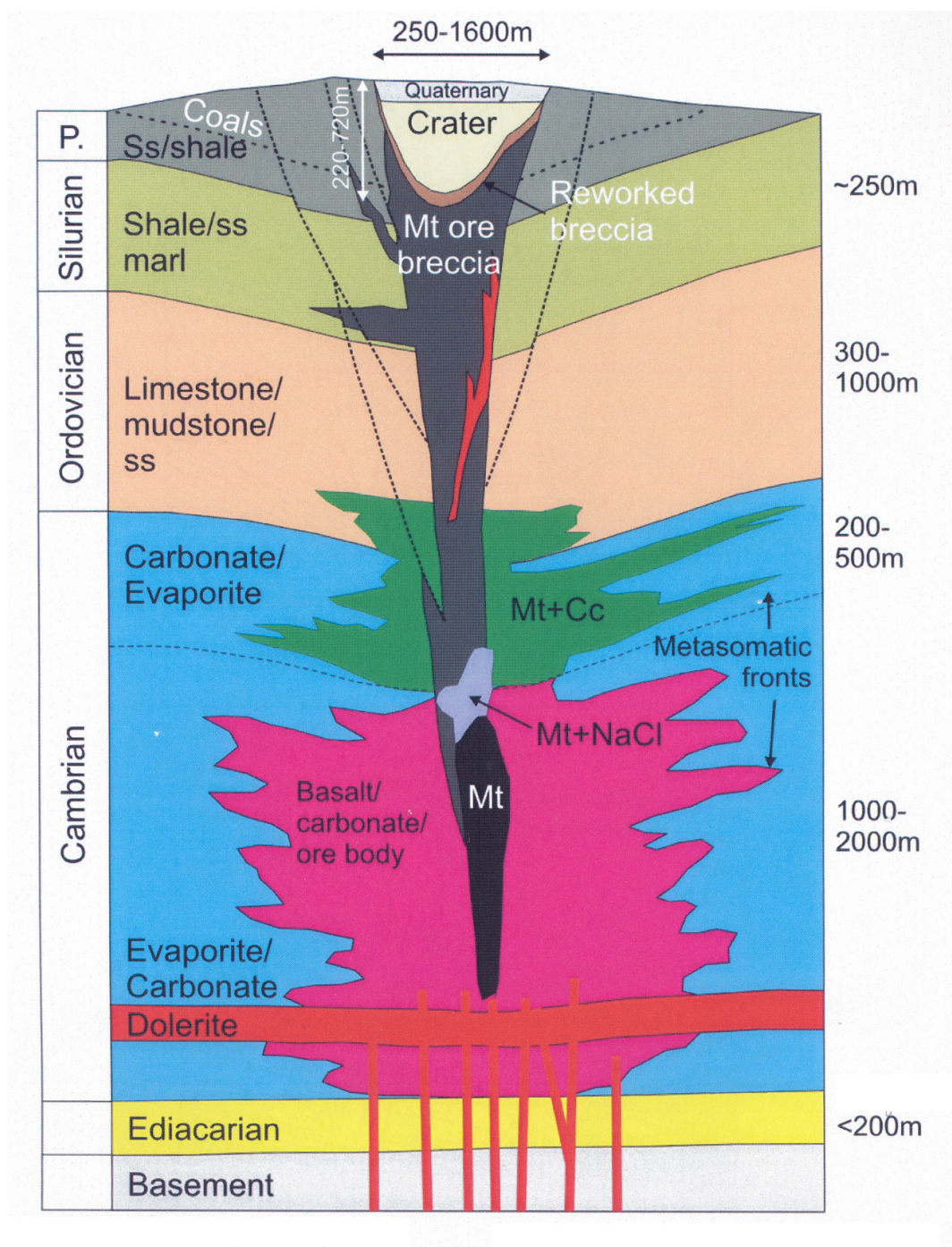


Figure 23 Structure type des diatrèmes à magnétite - Région de Bratsk - Sibérie (d'après Svensen, communication personnelle).

VI. Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of Large Igneous Provinces

Abstract

Most mass extinctions during the last 500 m.y. coincide with eruptions of Large Igneous Provinces (LIP): e.g. the Cretaceous-Tertiary extinction was synchronous with the Deccan flood volcanism, Permian-Triassic extinction with the eruption of the enormous Siberian Traps and End-Guadalupian extinction with the Emeishan volcanic province. The causal link remains disputed and many LIPs had apparently no significant impact on the biosphere. Here we show that a key control on the destructive consequences of LIP emplacement is the type of sedimentary rock in basins beneath the flood basalts. Contact metamorphism around intrusions in dolomite, evaporite, coal or organic-rich shale generates large quantities of greenhouse gases and toxic gases (CO_2 , CH_4 , SO_2) which subsequently vent to the atmosphere and cause global warming and mass extinctions. The release of sediment-derived gases had a far greater impact on the environment than the emission of magmatic gases.

Introduction

Mass extinctions are geologically brief intervals (~1Ma) when taxa from a broad range of habitats and from throughout the world become extinct (Hallam and Wignall 1997). Vogt (1972) noted that the end-Cretaceous mass extinction was synchronous with eruption of the Deccan Traps flood basalts and Courtillot and Renne (2003) have catalogued many other coincidences between mass extinctions and the emplacement of flood basalts. In early papers the extinctions were initially attributed to poisoning (Vogt 1972), global warming (Jenkyns 1999) or global cooling (Budyko and Pivivariva 1967; Axelrod 1981) caused by the emission of volcanic gases. A problem with this interpretation is the absence of a good correlation between the volume of erupted basalt and the impact on the biosphere (Wignall 2001 and Fig. 1); the eruption of the Karoo basalts, for example, caused only a period of global warming (McElwain et al. 1999). Nor does the latitude at the time of eruption, which influences the efficiency of atmospheric distribution of emitted gases and aerosols correlate with the intensity of the environmental crisis.

Here we develop the ideas of Svensen et al. (2004, 2007) and Retallack (2008) and propose that the magnitude of global climatic changes may be related to the type of rocks invaded by subvolcanic intrusive complexes, rather than to the volume or nature of the degassing lava. We have new data from contact aureoles surrounding intrusions of the Emeishan province in China. These intrusions coincided with the major environmental crisis at the end-Guadalupian. We link the environmental change to degassing of CO_2

from the dolomites and organic-rich carbonates of the underlying sedimentary basin. We contrast this setting with the more benign effects of other LIPs that were emplaced upon older basalts, crystalline basement or other sediment low in carbon or sulfur.

How do LIPs change the climate and cause mass extinctions?

Major volcanic eruptions impact the environment in many ways: ash and sulphuric acid aerosols lead to cooling, greenhouse gases like CO₂, CH₄ cause global warming; SO₂ causes acid rain; F and other halogens poison plants and animals (see Thordarson et al. 1996; Wignall (2001) for a review). In all the LIPs shown in Figure 1, the dominant magma is tholeiitic basalt which contains relatively low contents of magmatic gases. Caldeira and Rampino (1990) estimated that the prerruptive CO₂ concentration of the Deccan magmas (~0.2 wt%) was able to cause only modest global warming; Self et al. (2006) confirmed that the effects of the CO₂ released may have been limited due to the small mass emitted compared with the mass already present in the atmosphere. However, they demonstrated that the atmospheric perturbations associated with SO₂ emissions from individual eruptions of the Deccan traps may have been severe.

Each LIP also includes minor alkalic magmas, volatile-rich magmas that may have had greater effect of global climate, but there is little evidence that those provinces with higher-than-normal alkali magma contents (e.g. Ethiopia) had a disproportionate environmental impact (Courtillot and Renne 2003). For reasons such as these we propose that the killer mechanism that drives global warming and mass extinctions is to be found in the sedimentary horizons beneath the flood basalts.

A case study: sediment degassing during the emplacement of the Emeishan LIP

The preserved volume of Emeishan LIP in SW China is relatively small but it may have covered > 0.5 Mkm² (Courtillot and Renne 2003). Its emplacement coincides with (1) a major sea-level fall (Hallam 1999), (2) a negative ¹³C excursion (Retallack et al. 2006) and (3) the major end-Guadalupian biological crisis when ~35% of all genera became extinct (Bowring et al. 1998, Zhou et al. 2002). Magmas of the Emeishan LIP intruded Proterozoic to Silurian dolostones, marls and shales the Sichuan Basin.

Ganino et al. (in press) showed that the ~2000-m thick Panzhihua gabbroic sill, one of many in the Emeishan province, intruded Proterozoic dolomites and led to the development of a 300 m-thick contact aureole consisting largely of brucite-bearing marble. The brucite is the hydration product of periclase that had grown during prograde reaction of dolomite, a process that yields abundant CO₂. Adjacent to the intrusion, the carbonates incongruently melted (*e.g. sample EM39 described in the Part 3 of this manuscript*) and releasing large amount of CO₂; farther from the contact,

metamorphism in impure limestones formed calc-silicates and CO_2 . The Sichuan Proterozoic Basin contains gas and petroleum deposits in shales and limestones (Wei et al. *in press*); maturation of the hydrocarbons during the intrusive event may have released CO_2 and CH_4 .

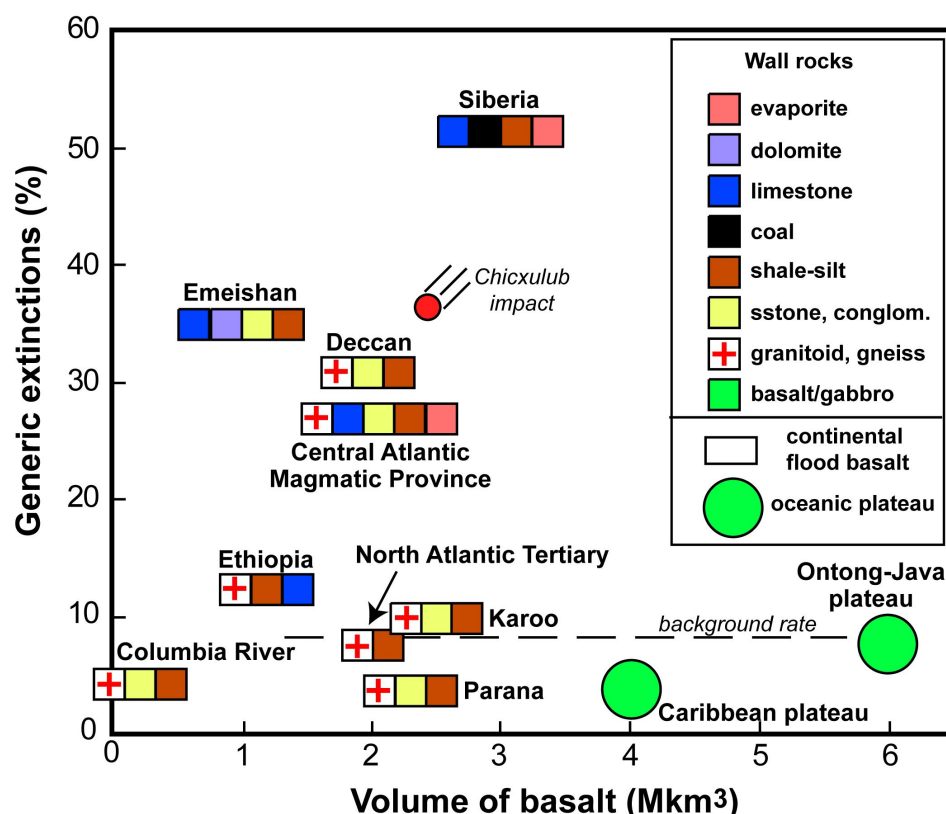


Fig 1. Volume of erupted basalt from Courtillot and Renne (2003) vs Percentage of generic extinctions (from Rhodes and Muller 2005) for major LIPs.

Quantification of gas release during emplacement of the Panzhihua intrusion

Following Self et al.'s (2006) estimation of CO_2 release from Deccan volcanism, we estimate that ~ 2 Gt of magmatic CO_2 ($= 0.55$ Gt C) was released from the 180 km^3 of magma in the Panzhihua intrusion.

The metamorphic evolution of the Panzhihua wall-rock can be divided into three main reaction types, depending on the temperature ranges. In this study we focused on intermediate temperature reactions leading to the decarbonation of dolostone and the formation of calcsilicates. Assuming that the mass of the lower contact aureole is ~ 47 Gt and that 24 wt% CO_2 are released during periclase formation from dolomite, we calculate that 11.2 Gt CO_2 ($= 3.1$ Gt C) was produced in the lower aureole (details of these calculations are given in supplementary material). An equivalent mass of CO_2 likely formed in an upper contact aureole, although not preserved due to faulting and other intrusion. At the intrusion scale, the total mass of the contact aureole is 47.0 Gt and 22.4 Gt CO_2 ($= 6.1$ Gt C) were therefore produced during periclase formation.

It is very difficult to evaluate the quantity of CO₂ liberated during high-temperature reactions such as the assimilation and partial melting of dolostone. Low temperature reactions such as degradation of hydrocarbons probably formed large volumes of methane and CO₂. The variable content of organic carbon of the shales and the heterogeneous thicknesses of low temperature aureole obviate any exact estimation of these volumes.

Given these values — a minimum of 22.4 Gt from the contact aureoles compared with ~2 Gt from the magmas — the mass of sediment-derived CO₂ is at least 11.2 times greater than the mass of magmatic CO₂ at the intrusion scale.

Gas-release during the Emeishan LIP at the basin scale

It is difficult to estimate the total amount of sedimentary rock of the Sichuan Basin that was affected by metamorphism because of intense Himalaya-related deformation. Taking as a model the better-preserved lava piles and sedimentary basins in the Siberian and Karoo volcanic provinces (Czamanske 2002; Chevallier and Woodford 1999), we estimate that during the formation of the LIP, about one third of the magma is emplaced as shallow-level intrusions and two thirds as the volcanic pile. Courtillot and Renne (2002) calculate that the total volume of the extruded basalt in the Emeishan LIP was ~1 Mkm³ and, following Self et al.'s (2006) estimation for the Deccan, such a volume of magma would release 11200 Gt of CO₂ (= 3057 Gt C). We assume that an additional half of this volume of magma was emplaced as intrusions and emitted 5600 Gt magmatic CO₂ bringing the total to 16800 Gt CO₂ (= 4585 Gt C).

In the case of the Panzhihua intrusion, the mass of sediment-derived CO₂ is at least 11.2 times greater than the mass of magmatic CO₂. If the Panzhihua intrusion is representative of an average sill, 11.2 times more metamorphic CO₂ (5600*11.2=62720 Gt CO₂) was released from contact aureoles. Thus at the LIP scale, the mass of sediment-derived CO₂ is about 3.7 times larger than the mass of magmatic CO₂.

Can the destabilization of the dolostone explain the C-isotope negative excursion ?

Retallack et al (2006) described a global carbon isotope negative excursion at the end-Guadalupian in both marine carbonate and continental organic matter. The composition of marine carbonates changed from $\delta^{13}\text{C} \sim +3$ down to ~ -2 , and the composition of nonmarine clastic organic carbon changes in some cases from $\delta^{13}\text{C} \sim -22$ down to -30 . Can the large amount of CO_2 released from Sinian dolostones explain this carbon isotope excursion?

Carbon isotope compositions of 4 dolostones from the Sinian formation range from $\delta^{13}\text{C} = -1.1$ to $+4.7$. Our measures are consistent with the results of Jacobsen and Kaufman (1998) who mentioned sea-water carbon isotope compositions between -4 and $+4$ at the end of the Neoproterozoic (with most of the data between -2 and $+2$).

If we make the assumption that at the end-Guadalupian (1) ocean contained ~ 40000 Gt C with $\delta^{13}\text{C} = +5$ (Berner 2005), (2) atmosphere contained ~ 2850 Gt C (Rothman 2002) with $\delta^{13}\text{C} = -2$ (7‰ more negative seawater (Mora et al. 1996)), then the average isotopic composition for the system ocean-atmosphere was $\delta^{13}\text{C} = +4.7$. After the addition of 16800 Gt of magmatic CO_2 ($= 4580$ Gt C with $\delta^{13}\text{C} = -6$) and 62500 Gt of CO_2 from destabilized Sinian dolostone ($= 17000$ Gt C with $\delta^{13}\text{C} = 0$) the bulk composition of the ocean-atmosphere system was $\delta^{13}\text{C} = 2.7$. If we then make the hypothesis that ocean-atmosphere equilibrium is fast (flux ~ 90 Gt/y as current estimation) and the difference between ocean carbon isotope composition and atmosphere carbon isotope composition is constant ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{ocean}} - 7$) as supposed by Mora (1996) and Beerling et al. (2002), the effect of the emplacement of the Emeishan in the Sinian Basin is a carbon excursion for the system ocean-atmosphere from $\delta^{13}\text{C} = -2$ before the degassing to $\delta^{13}\text{C} = -4.32$ after the degassing. This value is consistent with the global carbon isotope negative excursion at the end-Guadalupian observed by Retallack et al (2006) in marine carbonate.

In the case of the emplacement of Emeishan LIP, abundant metamorphic CO_2 from heated dolostone can explain at least part of the $\delta^{13}\text{C}$ proxy. Additional CO_2 from heated organic carbon-rich shales in Sichuan Basin could have been responsible for an increase of the ^{13}C negative excursion.

Gas-release from contact metamorphism of various sediments

Figure 2 proposes a synthesis of the total amount of volatiles released during the contact metamorphism of various types of sediments. The profile of maximum temperature is estimated using Panzihua contact aureole as an example.

An indication of the amount of volatiles released by the assimilation of wall-rock in mafic magmas is provided by Iacono Marziano et al. (2007) who observed that lavas of Mt Vesuvius had assimilated 15-17 wt% of limestone. If LIP magmas emplaced in carbonates Basins assimilated a similar amount, an enormous volume of CO₂ could have been formed. The extent of melting of wall-rocks is difficult to evaluate but is probably restricted to the margins of only the biggest intrusions because of the high temperature necessary.

The sedimentary rocks likely to have had the greatest impact on the environment are sulphates (evaporites), carbonates (limestones and dolostones), and carbonate or clastic rocks containing organic carbon or sulfides. In addition to the release of CO₂, discussed above, thermal decomposition of anhydrite releases up to 195 t of SO₂ for each square meter of contact (Figure 2). The total amount of CH₄ and CO₂ associated with the contact metamorphism of organic matter strongly depends on the proportion of organic carbon in shales. And finally the emplacement of a mafic magma in coal may release enormous amounts of methane, CO₂, and hydrocarbons. The various inputs that must be considered when evaluating the environment impact of LIP emplacement can be summarized as follows:

- Basalt and granitoids do not release abundant volatiles.
- In most sandstones the main volatile is water whose release has little effect on global climate.
- Pure limestone contains large amounts of CO₂. However the thermal decomposition of limestone into lime and carbon dioxide is a high-temperature reaction (T<950°C) which is rarely reached in contact aureole and can not represent a large volume.
- Impure limestones can form large amount of CO₂ (up to 29 wt%) during the formation of calc-silicates at temperature ~450 to 500 °C.
- In evaporite, gypsum and anhydrite release abundant SO₂ (up to 47%). This reaction usually happens at high temperature (T~1400°C) that are not observed in contact aureoles around basaltic intrusion, but the reaction happens at temperature down to 615°C for impure anhydrite (West and Sutton 1954).
- Contact metamorphism of salt forms releases halogens.
- Sulfidic sediments release abundant SO₂ at low temperature.
- Organic carbon-rich shales releases methane and hydrocarbon when heated at relatively low temperature (<300°C).

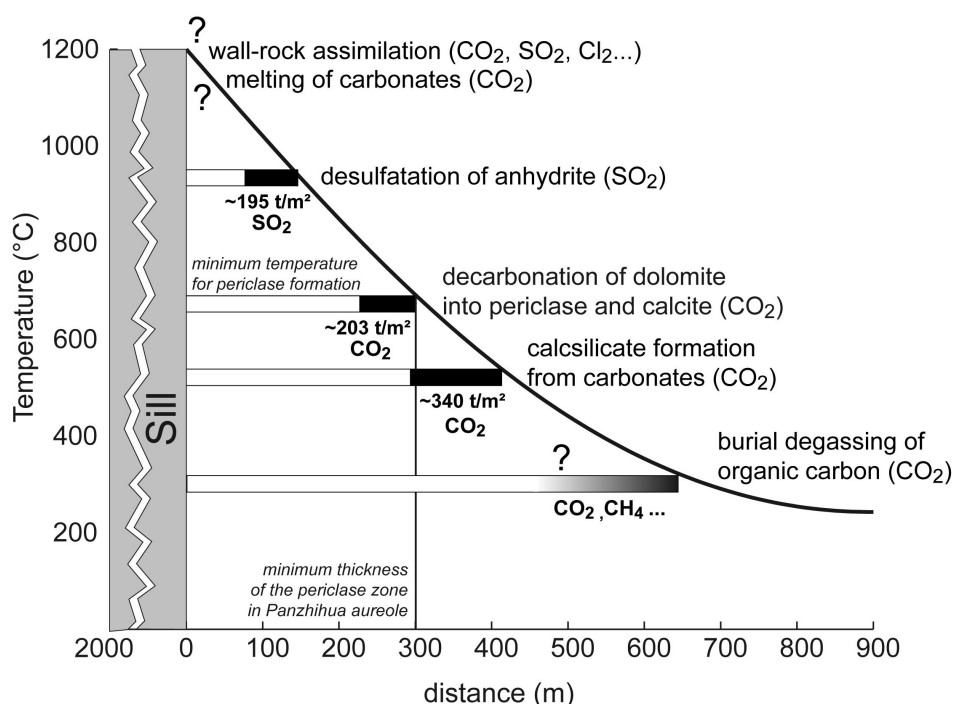


Fig 2. Theoretical thermal profile in Panzhihua-like contact aureole. The maximum distances in the aureole where the metamorphic reactions happen are plotted with bars in which the black fraction represents the amount of gas formed.

We performed a simple heat conduction modelling in the dolostone with a 1200°C basaltic magma continuously flowing in a sill to maintain temperature at the contact to 1200°C during 2500 years. Such a temperature profile explain the presence of melted carbonates adjacent to the intrusion (~1200°C) and the presence of brucite at a depth 300 m below the lower contact which implies that temperatures at this distance were sufficient to form periclase (~700°C).

The heating of the aureole would be much faster if we had considered the effect of advection with a fluid flow.

An overview of reactions in a metamorphic aureole in a sedimentary basin

The amount of gas released during metamorphism depends on the type of sediment and its chemical composition, and on the conditions (P,T, Xfluid) of metamorphism.

- At the highest temperatures, calcite melts incongruently to CaO and CO₂. Solid or liquid calcite is assimilated into the magma where it reacts to Ca which is absorbed and CO₂, which degasses.
- Thermal decomposition of pure anhydrite ($\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$) begins at 1100°C and reacts readily only at temperatures around 1400 °C. Impure anhydrite containing clay, graphite or carbon monoxide reacts at temperatures well below 1000°C ($2\text{CaSO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$ and $\text{CaSO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$). Kuusik et al. (1985) report thermal decomposition of anhydrite in CO/N mixtures at 900 °C. Impurities such as SiO₂ lower the decomposition temperatures by up to 100 °C. West and Sutton (1954) report decomposition of anhydrite with 20% added carbon at 615°C in a nitrogen atmosphere.
- Thermal decomposition of pure limestone ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) strongly depends on the water content. In the absence of water, decomposition starts only at high temperature, around 1200°C; when aqueous fluid is present, the temperature is lower (~700°C).
- Dolomite reacts to calcite, periclase and CO₂ ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$) at 700°C. In the presence of aqueous fluid the temperature decreases to below ~450°C
- Calc-silicates containing forsterite and diopside form from impure limestones and marls. These reactions release considerable CO₂ and proceed at relatively low temperatures, between 450 and 500°C.
- Organic matter in carbonates or shales releases CH₄ and/or CO₂. Cracking of hydrocarbons starts at ~100°C and reaches a maximum around 550 °C.
- Other gases are released from specific sediment types. Salts break down to halogens; pyrite in sulfide-rich shales oxidises or breaks down to pyrrhotite releasing sulfur oxides; coal burns to release CO₂.

The reactions within an aureole thus release a series of greenhouse or toxic gases, including CO₂, SO₂, CH₄, and halogens, as summarized in Figure 2.

An explanation for the association of LIPs and mass extinctions

Figure 1 shows that there is no clear link between volume of the LIP and magnitude of mass extinction. Degassing of magmatic volatiles cannot be the sole cause of the environmental changes and mass extinctions. Gas release from sediments may be implicated in various ways:

1. Ontong-Java oceanic plateau, the largest magmatic province, formed in a submarine volcanic setting. The dominant wall rock is not sedimentary but basalt which provides no additional volatiles (dehydration of altered basalt has little impact). In addition, eruption into water may have restricted release of gas into the atmosphere. This LIP is not associated with a large mass extinction.

2. Emplacement of the Deccan traps coincides with the K-T mass extinction (e.g. Courtillot and Renne 2002). Here the substrate consists of minor clastic sediments and crystalline basement which do not yield additional volatiles. A combination of Chixculub meteorite impact (e.g., Alvarez et al. 1980) and the release of magmatic gases (Chenet et al. 2008) has been suggested to account for the K-T mass extinction.

3. Eruption of the Siberian traps, the largest continental flood basalt province, coincided with the largest known mass extinction at the Permo-Triassic boundary. The volume of basalt cannot explain the intensity of the crisis by itself. Intrusions beneath the Siberian traps invaded Ordovician to Permian sediments comprising marls, limestones, sandstones, coal and significantly, evaporites (Czamanske et al. 2002). The sulphur isotope signature of sulphide ores provides evidence that sulfur from evaporates was assimilated into magma (Ripley 2003). Part of the sulfur contained in the magma was probably released as SO₂ during the eruption. Additional SO₂, CO₂ the breakdown products of hydrocarbons, would be expelled from the contact aureoles (Retallack and Jahren 2008, Svensen et al. submitted).

4. The coincidence between the Emeishan volcanism and the end-Guadalupian crisis can be explained by the voluminous release of CO₂ from the heating of dolomite augmented by CO₂, SO₂ and CH₄ from evaporites and shales metamorphosed in the Sichuan Basin.

5. In other provinces the wall rocks were different (sandstone, organic-poor shale, and granitic basement) and the extinctions are minor. Svensen et al. (2007) showed that up to 1800 Gt of CO₂ formed from organic material in shales of Karoo Basin. About 15 times this amount of CO₂ (27400 Gt) may have formed in the entire basin during the intrusive event which could be responsible of the Early Jurassic global warming.

6. The Central Atlantic Magmatic Province coincides with the Triassic-Jurassic mass extinction. The influence of emplacement of this very large province was mitigated by the largely crystalline nature of its wall rocks but Svensen et al. (submitted) suggested that sill intrusions in the Amazon Basin in Brazil could have triggered the crisis.

Conclusion

Sedimentary rocks are huge reservoirs of volatiles which are readily released by contact metamorphism. The degassing associated with contact metamorphism is much more voluminous than the degassing of the magma itself. We have identified two major mechanisms responsible for large gas emission: (1) the destabilization of dolomite concerns large volume of wall-rock and contributed to a large CO₂ release during the emplacement of Emeishan LIP, (2) the thermal decomposition of anhydrite associated with the maturation of coal and the decarbonation of dolostone in Siberia sedimentary basin, is proposed as major cause of the Permian-Triassic mass extinction. Thus the coincidence between the mass extinctions and the emplacement of Large Igneous Province depends on the nature of the sedimentary wall-rock and the intensity of the contact metamorphism during the magma flow.

References

- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous Tertiary extinction. *Science* 208, 1095–1108.
- Axelrod, D.I., 1981. Role of volcanism in climate and evolution. *Geol. Soc. Am., Spec. Pap.* 185, 1–59.
- Berling DJ, Lake JA, Berner RA, Hickey LJ, Taylor DW, Royer DL (2002) Carbon isotope evidence implying high O₂/CO₂ ratios in the Permo-Carboniferous atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 3757-3767.
- Bowring S.A., Erwin D.H., Jin Y.G., Martin M.W., Davidek K., and Wang W. 1998. U/Pb Zircon Geochronology and Tempo of the End-Permian Mass Extinction. *Science* 280: 1039-1045
- Budyko, M.I., Pivivariva, Z.I., 1967. The influence of volcanic eruptions on solar radiation incoming to the Earth's surface. *Meteorol. Gidrol.* 10, 3–7.
- Chenet AL, Fluteau F, Courtillot V, Gérard M, Subbarao KV (2008) Determination of rapid Deccan eruptions across the Cretaceous-Tertiary boundary using paleomagnetic secular variation: Results from a 1200-m-thick section in the Mahabaleshwar escarpment. *J. Geophys. Res.* 113.
- Chevallier L, Woodford A (1999) Morpho-tectonics and mechanism of emplacement of the dolerite rings and sills of the western Karoo, South Africa. *South African Journal of Geology* 102: 43-54.
- Courtillot V. and Renne P.R. 2003 On the ages of flood basalt events, *Comptes Rendus Geoscience* 335 113-140
- Czamanske GK, Zen'ko TE, Fedorenko VA, Calk LC, Budahn JR, Bullock JH, Fries T, King B-S, Siems D (2002) Petrographic and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type. Siberia: With discussion of their origin, including additional datasets and core logs: US Geological Survey Open-File Report: 02-74.
- Ferry J.M. and Gerdes M.L. 1998. Chemically reactive fluid flow during metamorphism. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 26:255-87

- Ganino C., Arndt N.T., Zhou M.F., Gaillard F., Chauvel C. 2007. Interaction of magma with sedimentary wall rock and magnetite ore genesis in the Panzhihua mafic intrusion, SW China. (in press Mineralium deposita)
- Hallam A. and Wignall P.G. 1997. Mass Extinctions and Their Aftermath: Oxford University Press
- Hallam A. and Wignall P.B. 1999. Mass extinctions and sea-level changes. *Earth-Science Reviews* 48 217–250
- Iacono Marziano G, Gaillard F, Pichavant M (2007) Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154: 1-20.
- Jacobsen SB, Kaufman AJ (1999) The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology* 161: 37-57.
- Jenkyns, H.C., 1999. Mesozoic anoxic events and palaeoclimate. *Zentralbl. Geol. Palaeontol.*, Teil 1 7–9, 943–949.
- Kuusik, R., Saikkonen, P., Niinisto, L. 1985. Thermal decomposition of calcium sulfate in carbon monoxide. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry* 30: 187-193
- McElwain JC, Beerling DJ, Woodward FI (1999) Fossil Plants and Global Warming at the Triassic-Jurassic Boundary. *Science* 285: 1386.
- McHone J.G. (2000) Volatile Emissions from Central Atlantic Magmatic Province Basalts: Mass Assumptions and Environmental Consequences. AGU Monograph
- Mora CI, Driese SG, Colarusso LA (1996) Middle to Late Paleozoic Atmospheric CO₂ Levels from Soil Carbonate and Organic Matter. *Science* 271: 1105.
- Retallack GJ, Jahren AH (2008) Methane release from igneous intrusion of coal during late Permian extinction events. *The Journal of Geology* 116: 1-20.
- P. Papale, Determination of the total H₂O and CO₂ budgets in evolving magmas from melt inclusion data, *J. Geophys. Res.* 110 (2005), doi:10.1029/2004JB003033.
- Ripley E.M., Lightfoot P.C., Li C., Elswick E.R. 2003. Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, (15), 2805-2817
- Rohde R.A and Muller R.A 2005. Cycles in fossil diversity. *Nature* 434, 208-210
- Santisteban, J.I. and Mediavilla, R. and Lopez-Pamo, E. and Dabrio, C.J. and Zapata, M.B.R. and Garcia, M.J.G. and Castano, S. and Martinez-Alfaro, P.E. 2004. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?, *Journal of Paleolimnology* 32 (3) 287-299
- Self S., Widdowson M., Thordarson T., Jay A.E. 2006. Volatile fluxes during flood basalt eruptions and potential effects on the global environment: A Deccan perspective. *Earth and Planetary Science Letters* 248 518-532
- Svensen, H., Planke, S., Malthe-Sørensen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Eidem, T., and Rey, S. S. 2004. Release of methane from a volcanic

basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature*, 429, 542-545

Svensen, H., Planke, S., Chevallier, L., Malthe-Sørenssen, A., Corfu, B., and Jamtveit, B. (2007) Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth and Planetary Science Letters* 256, 554-566

Svensen, H., Planke S., Polozov A.G., Schmidbauer N., Corfu F., Podladchikov Y.Y, Jamtveit B. 2008. Siberian venting and the end-Permian environmental crisis. Submitted

Thordarson T, Self S, Óskarsson N, Hulsebosch T (1996) Sulfur, chlorine, and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-1784 AD Laki (Skaftár Fires) eruption in Iceland. *Bulletin of Volcanology* 58: 205-225.

Retallack GJ, Metzger CA, Greaver T, Jahren AH, Smith RMH, Sheldon ND (2006) Middle-Late Permian mass extinction on land. *Bulletin of the Geological Society of America* 118: 1398-1411.

Retallack GJ, Jahren AH (2008) Methane release from igneous intrusion of coal during late Permian extinction events. *The Journal of Geology* 116: 1-20.

Vogt P.R. 1972. Evidence for global synchronism in mantle plume convection, and possible significance for geology. *Nature* 240 (5380) 338-342

Wei G, Chen G, Du S, Zhang L, Yang W (in press) Petroleum systems of the oldest gas field in China: Neoproterozoic gas pools in the Weiyuan gas field, Sichuan Basin. *Marine and Petroleum Geology*.

West, R.R. and Sutton W.J. 1936. Thermography of Gypsum. *Trans. Central Geol. Prospecting Znst (USSK)*. 88 1-66

Wignall P.B. 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53 1-33

Zhou M-F, Malpas J, Song X-Y, Robinson PT, Sun M, Kennedy AK, Leshner CM, Keays RR (2002) A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters* 196: 113-122.

Conclusion

Le métamorphisme de contact des sédiments est une source majeure de volatils lors de la mise en place d'une province magmatique dans un bassin sédimentaire. Les volumes de gaz émis lors de la formation d'auréoles de contact peuvent largement excéder les volumes de gaz émis par les magmas eux-mêmes. On considère généralement que l'impact climatique et environnemental des grandes provinces magmatiques est lié à leur émission de soufre (sulfate), chlore (Cl_2), et dioxyde de carbone. Le bilan de ces émissions est multiplié lorsque l'on prend en compte les volumes de gaz formés par métamorphisme de contact des sédiments (Figure 24) : lorsque le magma se met en place dans des évaporites, l'émission de sulfates et chlorures est amplifiée ; lorsque le magma se met en place dans des bassins constitués de carbonates et de roches riches en matière organique, l'émission de dioxyde de carbone est décuplée, avec éventuellement une émission conjointe de méthane.

Le dégazage lié au métamorphisme de contact est donc un facteur prépondérant lors de la mise en place des grandes provinces magmatiques. C'est une explication à l'absence de relation de proportionnalité entre les volumes de basalte émis et l'intensité des crises. Une petite province volcanique mise en place dans un bassin sédimentaire émet plus de gaz qu'une grande province volcanique mise en place dans des roches cristallines.

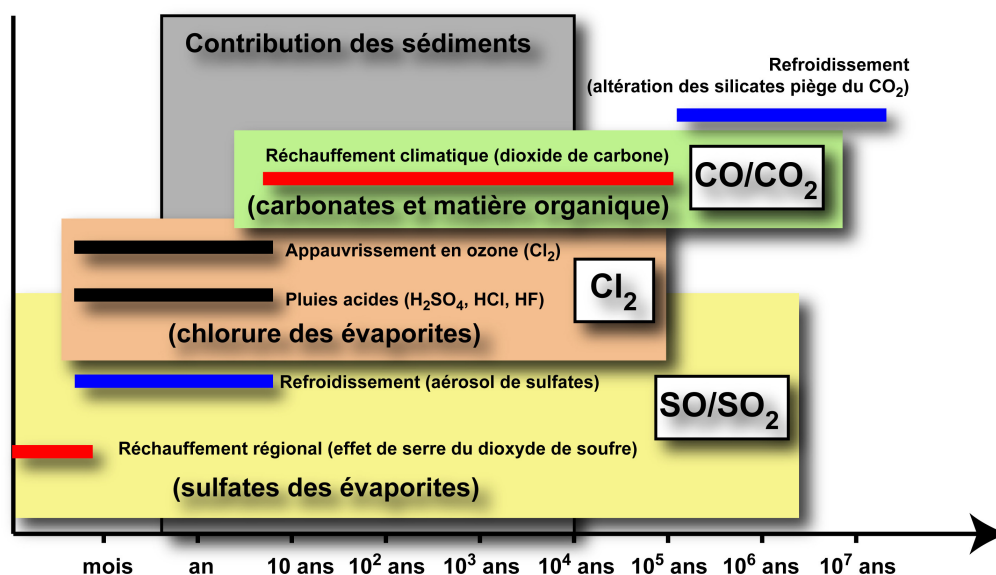


Figure 24 Conséquences sur l'environnement de l'émission de grands volumes de gaz lors de la mise en place de grands volumes de magma dans des sédiments. Les principaux gaz d'origine magmatique impliqués sont SO/SO_2 , Cl_2 et CO/CO_2 . Le métamorphisme de contact de roches sédimentaires peut considérablement amplifier chacune de ces émissions.

Conclusion Générale

L'interaction d'un magma basique avec un encaissant sédimentaire a d'importantes conséquences pour l'évolution du magma et de son encaissant.

Les modifications de la composition chimique des magmas lors de l'assimilation d'encaissant peuvent être responsables d'un processus de concentration et de formation de minéral. C'est ce que nous avons observé dans le cas de l'intrusion gabbroïque de Panzhihua (Chine). Les cumulats qui composent cette intrusion ont pu être formés par cristallisation fractionnée d'un magma ayant une composition de basalte d'Emeishan. Lors de sa mise en place, l'intrusion de Panzhihua a formé une auréole de contact dans des dolomies. Un grand volume de CO_2 a été produit lors du métamorphisme des carbonates. Lors de son interaction avec le CO_2 , le magma basique a subi une forte hausse de fugacité en oxygène entraînant une cristallisation précoce de la magnétite. La ségrégation par densité des cristaux de magnétite a formé le minéral de magnétite à la base de l'intrusion.

Une étude détaillée de l'encaissant de l'intrusion de Panzhihua nous a permis de montrer que pour l'essentiel des roches de l'auréole de contact (marbre à brucite, marbre à grenat, grès) il est possible de faire correspondre un protolithe non-métamorphisé échantillonné dans les mêmes formations à plusieurs kilomètres de l'intrusion. La composition en éléments majeurs et traces des roches de l'auréole est très fidèle à celle de leur protolithe, ce qui suggère une auréole formant un système fermé vis-à-vis de ces éléments. Certaines roches de l'auréole ont été formées par des processus plus complexes : le spectre multiélément d'un marbre à brucite adjacent à l'intrusion témoigne de l'équilibre d'un liquide carbonaté avec un liquide silicaté de composition basaltique. Ce liquide carbonaté pourrait être le témoin d'une fusion partielle d'environ 20% de la dolomie. C'est un argument en faveur de l'existence de très fortes températures ($\sim 1200^\circ$) à proximité de l'intrusion lors de sa mise en place. Par ailleurs, des phénomènes locaux permettent un mélange entre magma et encaissant : les roches zébrées (zebra-rocks) ont la composition d'un mélange de 73% dolomie et 27% de liquide de composition magmatique.

L'étude du gisement de sulfures magmatiques de Ni-Cu d'Aguablanca (Espagne) nous a permis de mettre en évidence des roches ayant de fortes teneurs en CaO et un déficit en SiO_2 et en éléments alcalins. Nous avons conclu à la possibilité d'une contamination du magma à l'origine de l'intrusion d'Aguablanca par des calcaires. L'assimilation de sédiments terrigènes responsables de l'augmentation de la quantité de soufre dans le magma a pu être associée à l'assimilation de carbonates modifiant la fugacité en oxygène du magma et contrôlant la solubilité des sulfures. Ce mécanisme peut être impliqué dans la formation du gisement de sulfures.

Lors de la formation de l'auréole de contact, l'encaissant carbonaté d'Aguablanca a libéré d'autant plus de dioxyde de carbone qu'il contenait d'aluminosilicates. Un modèle inverse a permis de faire correspondre à six roches de l'auréole un protolithe théorique, mélange de calcite et d'ardoise. La libération de CO_2 de ces six roches a été minimale lorsque le protolithe

était un calcaire très pur. En revanche, la présence de silicium et d'aluminium dans le protolithe permet la formation de silicates calciques, associée à une décarbonatation. Ces réactions ont lieu dans des gammes de températures rencontrées dans les auréoles de contact et laissent pour témoins les grenats (grossulaire), pyroxène (wollastonite), et scapolites (méionite) abondants dans les échantillons d'Aguablanca.

Une comparaison avec notre connaissance de l'auréole de contact de Panzhihua nous a permis de conclure que de façon générale, les dolomies libèrent plus de CO₂ que les calcaires marneux. Les calcaires purs libèrent quant à eux très peu de CO₂.

La libération de volatils lors du métamorphisme de contact peut être une contribution importante à la quantité totale de gaz produit lors de la mise en place d'une intrusion. Nous avons pu constater que dans le cas du sill de Panzhihua qui appartient à la grande province magmatique d'Emeishan, les volumes de gaz émis lors de la formation d'auréole de contact excèdent largement les volumes de gaz émis par les magmas eux-mêmes.

On considère généralement que l'impact climatique et environnemental des grandes provinces magmatiques est lié à leur émission de soufre (sulfate), chlore (Cl₂), et dioxyde de carbone. Le bilan de ces émissions est considérablement augmenté lorsque l'on prend en compte les volumes de gaz formés par métamorphisme de contact des sédiments : lorsque le magma se met en place dans des évaporites, l'émission de sulfates et de chlorures est amplifiée : lorsque le magma se met en place dans des bassins constitués de carbonates et de roches riches en matière organique, l'émission de dioxyde de carbone est décuplée, avec éventuellement une émission conjointe de méthane. Le dégazage lié au métamorphisme de contact est donc un facteur prépondérant lors de la mise en place des grandes provinces magmatiques. C'est une explication à l'absence de relation de proportionnalité entre les volumes de basalte émis et l'intensité des crises. Une petite province volcanique mise en place dans un bassin sédimentaire émet plus de gaz qu'une grande province volcanique mise en place dans des roches cristallines.

Bibliographie

A

- Ague JJ (2003) Fluid infiltration and transport of major, minor, and trace elements during regional metamorphism of carbonate rocks, Wepawaug schist, Connecticut, USA. *American Journal of Science* 303: 753-816.
- Allard P, Carbonnelle J, Dajlevic D, Le Bronec J, Morel P (1991) Eruptive and diffuse emissions of CO₂ from Mount Etna. *Nature* 351: 387-391.
- Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F, Michel HV (1980) Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction. *Science* 208: 1095-1108.
- Apalategui O, Contreras F, Egiuluz L (1990) Santa Olalla de Cala map report. Instituto Geológico y Minero de Espana (IGME), Mapa Geológico de Espana MAGNA (1: 50 000), Sheet 918.
- Arndt N, Bruzak G, Reischmann T (2001) The oldest continental and oceanic plateaus: Geochemistry of basalts and komatiites of the Pilbara Craton, Australia. *Mantle Plumes: Their Identification Through Time*.
- Arndt NT, Czamanske GK, Walkerand RJ, Chauvel C, Fedorenko VA (2003) Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnach Cu-Ni-PGE deposits. *Economic Geology* 98: 495-515.

B

- Bachiller N, Galindo C, Darbyshire DPF, Casquet C (1997) Geocronología Rb-Sr de los leucogranitos del complejo plutónico de Burguillos del Cerro (Badajoz). *Geogaceta* 21: 29-30.
- Barnes CG, Prestvik T, Sundvoll B, Surratt D (2005) Pervasive assimilation of carbonate and silicate rocks in the Hortavær igneous complex, north-central Norway. *Lithos* 80: 179-199.
- Barrat JA, Keller F, Amossé J, Taylor RN, Nesbitt RW, Hirata T (1996) Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter* 20: 133-139.
- Baumgartner LP, Ferry JM (1991) A model for coupled fluid-flow and mixed-volatile mineral reactions with applications to regional metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 106: 273-285.
- Baumgartner LP, Valley JW (2001) Stable Isotope Transport and Contact Metamorphic Fluid Flow. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43: 415.
- Beard JS, Ragland PC, Crawford ML (2005) Reactive bulk assimilation: A model for crust-mantle mixing in silicic magmas. *Geology* 33: 681-684.
- Berman RG (1988) Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology* 29: 445-522.
- Berman RG (2007) winTWQ (version 2.3): a software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations. Geological Survey of Canada, Open File 5462, (ed. 2.32): 41.
- Boudreau AE (1999) PELE - a version of the MELTS software program for the PC platform. *Computers & Geosciences* 25: 201-203.

- Bowen NL (1922) The behavior of inclusions in igneous magmas. *Journal of Geology* 30: 513-570.
- Bowen NL (1928) The evolution of the igneous rocks. Princeton University Press, pp 333.
- Bowring SA, Erwin DH, Jin YG, Martin MW, Davidek K, Wang W (1998) U/Pb Zircon Geochronology and Tempo of the End-Permian Mass Extinction. *Science* 280: 1039.
- Bryan SE, Ernst RE (2008) Revised definition of Large Igneous Provinces (LIPs). *Earth-Science Reviews* 86: 175-202.
- Buchanan DL, Nolan J (1979) Solubility of sulfur and sulfide immiscibility in synthetic tholeiitic melts and their relevance to Bushveld-Complex rocks. *The Canadian Mineralogist* 17: 483.
- Burchfiel BC, Chen Z, Liu Y, Royden LH (1995) Tectonics of the Longmen Shan and adjacent regions, central China. *International Geology Review* 37: 661-735.

C

- Campbell IH (1998) The Mantle's Chemical Structure: Insights from the Melting Products of Mantle Plumes. Cambridge Univ. Press, New York.
- Campbell IH, Czamanske GK, Fedorenko VA, Hill RI, Stepanov V (1992) Synchronism of the Siberian Traps and the Permian-Triassic Boundary. *Science* 258: 1760-1763.
- Campbell IH, Griffiths RW, Hill RI (1989) Melting in an Archaean mantle plume: heads it's basalts, tails it's komatiites. *Nature* 339: 697-699.
- Carpentier MM (2007) Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles. Thèse. Université Joseph Fourier, Grenoble, pp 354.
- Casquet C (1980) Fenómenos de endomorfismo, metamorfismo y metasomatismo de contacto en los mármoles de Rivera de Cala (Sierra Morena): Unpublished M. Sc thesis, Madrid, Spain, University Complutense.
- Casquet C, Galindo C, Darbyshire DPF, Noble SR, Tornos F (1998) Fe-U-REE mineralization at Mina Monchi, Burguillos del Cerro, Spain: age and isotope (U-Pb, Rb-Sr and Sm-Nd) constraints on the evolution of the ores. *Proceedings GAC-MAC-APGGQ Quebec* 98.
- Casquet C, Galindo C, Tornos F, Velasco F (1999) Evidence of crustal contamination in magmas and Ni-Cu ores in the Santa Olalla de Cala Plutonic Complex (Badajoz, Spain). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*: 29-30.
- Casquet C, Galindo C, Tornos F, Velasco F, Canales A (2001) The Aguablanca Cu-Ni ore deposit (Extremadura, Spain), a case of synorogenic orthomagmatic mineralization: age and isotope composition of magmas (Sr, Nd) and ore (S). *Ore Geology Reviews* 18: 237-250.
- Casquet C, Velasco F (1978) Contribución a la geología de los skarns cálcicos en torno a Santa Olalla de Cala (Huelva-Badajoz). *Estudios Geológicos* 34: 399-405.
- Chadwick JP, Troll VR, Ginibre C, Morgan D, Gertisser R, Waight TE, Davidson JP (2007) Carbonate Assimilation at Merapi Volcano, Java, Indonesia: Insights from Crystal Isotope Stratigraphy. *Journal of Petrology* 48: 1793.

- Chung S-L, Jahn B-M (1995) Plume-lithosphere interaction in generation of the Emeishan flood basalts at the Permian-Triassic boundary. *Geology* 23: 889-892.
- Chung SL, Jahn BM, Wu GY, Lo CH, Cong BL (1998) The Emeishan flood basalt in SW China: A mantle plume initiation model and its connection with continental break-up and mass extinction at the Permian-Triassic boundary. *Mantle dynamics and plate interaction in East Asia: American Geophysical Union Geodynamic Series* 27: 47-58.
- Claoué-Long JC, Zhang Z, Ma G, Du S (1991) The age of the Permian-Triassic boundary. *Earth and Planetary Science Letters* 105: 182-190.
- Cockell CS (1999) Crises and Extinction in the Fossil Record-a Role for Ultraviolet Radiation? *Paleobiology* 25: 212-225.
- Coffin MF, Eldholm O (1992) Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces. *Geological Society London Special Publications* 68: 17.
- Coffin MF, Eldholm O (1993a) Large igneous provinces. *Sci. Amer.* 269: 42-49.
- Coffin MF, Eldholm O (1993b) Scratching the surface; estimating dimensions of large igneous provinces. *Geology* 21: 515-518.
- Coffin MF, Eldholm O (1994) Large igneous provinces: crustal structure, dimensions, and external consequences. *Reviews of Geophysics* 32: 1-36.
- Coffin MF, Eldholm O (2001) Large igneous provinces: Progenitors of some ophiolites? *Mantle Plumes: Their Identification Through Time*.
- Cook SJ, Bowman JR (2000) Mineralogical Evidence for Fluid-Rock Interaction Accompanying Prograde Contact Metamorphism of Siliceous Dolomites: Alta Stock Aureole, Utah, USA. *Journal of Petrology* 41: 739-757.
- Coulson IM, Westphal M, Anderson RG, Kyser TK (2007) Concomitant skarn and syenitic magma evolution at the margins of the Zippa Mountain pluton. *Mineralogy and Petrology* 90: 199-221.
- Courtillot V, Davaille A, Besse J, Stock J (2003) Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 205: 295-308.
- Courtillot VE, Renne PR (2003) On the ages of flood basalt events. *Comptes Rendus Geosciences* 335: 113-140.
- Crittenden MD, Stuckless Jr JS, Kistler RW, Stern TW (1973) Radiometric dating of intrusive rocks in the Cottonwood area, Utah. *US Geological Survey Journal of Research*, I: 173-178.
- Czamanske GK, Zen'ko TE, Fedorenko VA, Calk LC, Budahn JR, Bullock JH, Fries T, King B-S, Siems D (2002) Petrographic and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type. Siberia: With discussion of their origin, including additional datasets and core logs: *US Geological Survey Open-File Report*: 02-74.

D

- D'Alessandro W, De Gregorio S, Dongarrà G, Gurrieri S, Parello F, Parisi B (1997a) Chemical and isotopic characterization of the gases of Mount Etna (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 78: 65-76.

- D'Alessandro W, Giammanco S, Parello F, Valenza M (1997b) CO₂ output and d13C (CO₂) from Mount Etna as indicators of degassing of shallow asthenosphere. *Bulletin of Volcanology* 58: 455-458.
- Dallmeyer RD, Casquero JLG, Quesada C (1995) ⁴⁰Ar/³⁹Ar Mineral age constraints on the emplacement of the Burguillos del Cerro Ingeous complex (Ossa-Morena zone, SW Iberia). *Boletín geológico y minero* 106: 203-214.
- Daly RA (1910) Origin of the alkaline rocks. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 21: 87-118.
- de Bremond d'Ars J, Arndt NT, Hallot E (2001) Analog experimental insights into the formation of magmatic sulfide deposits. *Earth and Planetary Science Letters* 186: 371-381.
- De Launey L (1934) Les grands types de gisements. In : *Introduction aux études minières coloniales*. Paris.
- Dessert C, Dupre B, Francois LM, Schott J, Gaillardet J, Chakrapani G, Bajpai S (2001) Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 188: 459-474.
- Devine JD, Sigurdsson H, Davis AN, Self S (1984) Estimates of sulfur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects. *Journal of Geophysical Research* 89: 6309-6325.
- Dickens GR, Paull CK, Wallace P (1997) Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir. *Nature* 385: 426-428.
- Dixon JE, Leist L, Langmuir C, Schilling JG (2002) Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt. *Nature* 420: 385-389.
- Doetsch J, Romero JJ (1973) Contribucion al estudio de menas magneticas del suroeste de Espana; Minas de Cala (Huelva).(Magnetic minerals of southwestern Spain; Cala Mines, Huelva.). *Boletin Geológico y Minero* 84: 24-41.

E

- Eguiluz L (1988) Petrogenesis de Rocas Igneas y Metamorficas cas en Elantiforme Burguillos-Monasterio, Maazo Iberico Meridional University of Pais Vasco, Bilbao.
- Eguiluz L, Carracedo M, Apalategui O (1989) Stock de Santa Olalla de Cala (Zona de Ossa Morena, España). *Studia Geologica Salmanticensia* 4: 145-157.
- Eguiluz L, Ibarguchi JIG, Abalos B, Apraiz A (2000) Superposed Hercynian and Cadomian orogenic cycles in the Ossa-Morena zone and related areas of the Iberian Massif. *Bulletin of the Geological Society of America* 112: 1398-1413.
- Einaudi MT, Burt DM (1982) Introduction; terminology, classification, and composition of skarn deposits. *Economic Geology* 77: 745-754.
- Eldholm O, Coffin MF (2000) Large igneous Provinces and plate tectonics. *Geophysical monograph* 121: 309-326.
- Ernst RE, Buchan KL (1997) Giant radiating dyke swarms: Their use in identifying pre-Mesozoic large igneous provinces and mantle plumes. *Geophysical monograph* 100: 297-333.

- Ernst RE, Buchan KL (2001) Large mafic magmatic events through time and links to mantle-plume heads. *Mantle Plumes: Their Identification Through Time*.
- Erwin DH (1993) *The Great Paleozoic Crisis: Life and Death in the Permian*. Columbia University Press.
- Evans-Lamswood DM, Butt DP, Jackson RS, Lee DV, Muggridge MG, Wheeler RI, Wilton DHC (2000) Physical controls associated with the distribution of sulfides in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit. *Labrador: Economic Geology* 95: 749–769.
- Expósito I, Simancas JF, González Lodeiro F, Bea F, Montero P, Salman K (2003) Metamorphic and deformational imprint of Cambrian–Lower Ordovician rifting in the Ossa-Morena Zone (Iberian Massif, Spain). *Journal of Structural Geology* 25: 2077–2087.

F

- Fagereng Å, Harris C, La Grange M, Stevens G (2008) Stable isotope study of the Archaean rocks of the Vredefort impact structure, central Kaapvaal Craton, South Africa. *Contrib Mineral Petrol* 155: 63–78.
- Ferry JM (1991) Dehydration and decarbonation reactions as a record of fluid infiltration. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 26: 351–393.
- Ferry JM (1996) Prograde and retrograde fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks from the Ballachulish aureole, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 124: 235–254.
- Ferry JM, Gerdes ML (1998) Chemically reactive fluid flow during metamorphism. *Annual Reviews in Earth and Planetary Sciences* 26: 255–287.
- Ferry JM, Rumble III D (1997) Formation and destruction of periclase by fluid flow in two contact aureoles. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 128: 313–334.

G

- Galindo C, Casquet C (2004) El magmatismo prevarisco en la zona de Ossa-Morena. *Geología de España*. Sociedad Geológica de España (SGE) & Instituto Geológico y Minero (IGME), Madrid: 190–194.
- Galindo C, Portugal Ferreira M, Casquet C, Priem HNA (1990) Dataciones Rb/Sr en el complejo plutónico Táliga-Barcarrota (CPTB)(Badajóz). *Geogaceta* 8: 7–10.
- Ganino C, Arndt NT, Zhou M-F, Gaillard F, Chauvel C (2008) Interaction of magma with sedimentary wall rock and magnetite ore genesis in the Panzhihua mafic intrusion, SW China. *Mineralium deposita* DOI: 10.1007/s00126-008-0191-5.
- Gattuso JP, Buddemeier RW (2000) Ocean biogeochemistry. Calcification and CO₂. *Nature* 407: 311–313.
- Genin A, Lazar B, Brenner S (1995) Vertical mixing and coral death in the Red Sea following the eruption of Mount Pinatubo. *Nature* 377: 507–510.
- Gerdes ML, Baumgartner LP, Person M (1995) Stochastic permeability models of fluid flow during contact metamorphism. *Geology* 23: 945–948.

- Glazner AF (2007) Thermal limitations on incorporation of wall rock into magma. *Geology* 35: 319.
- Govindaraju K, Mevelle G (1987) Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. Plenary lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2: 615-621.
- Greenwood HJ (1967) Mineral equilibria in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. New York.
- Griffiths RW, Campbell IH (1990) Stirring and structure in mantle starting plumes. *Earth and Planetary Science Letters* 99: 66-78.
- Griffiths RW, Campbell IH (1991) Interaction of mantle plume heads with the earth's surface and onset of small-scale convection. *Journal of Geophysical Research* 96: 18,295-218,310.

H

- Hallam A, Wignall PB (1997) *Mass Extinctions and Their Aftermath*. Oxford University Press, USA.
- Hallam A, Wignall PB (1999) Mass extinctions and sea-level changes. *Earth-Science Reviews* 48: 217-250.
- Harmer RE, Armstrong RA (2000) Duration of Bushveld Complex (sensu lato) magmatism: constraints from new SHRIMP zircon chronology. Workshop on the Bushveld Complex, Gethane Lodge, Burgersfort, abstracts and program.
- Haughton DR, Roeder PL, Skinner BJ (1974) Solubility of Sulfur in Mafic Magmas. *Economic Geology* 69: 451-467.
- Hewitt DA (1973) The metamorphism of micaceous limestones from south-central connecticut. *The American Journal of Science* 273: 444-469.
- Hofmann AW (1988) Chemical differentiation of the Earth -The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 90: 297-314.
- Hofmann C (1997) Datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ et paléomagnétisme des traps d'Éthiopie, du Deccan et de Sibérie Paris-7-IPGP, Paris, pp 200.
- Holness (2000) Metasomatism and self-organization of dolerite dyke-marble contacts: Beinn an Dubhaich, Skye.
- Holness MB (1997) Geochemical self-organization of olivine-grade contact metamorphosed chert nodules in dolomite marble, Kilchrist, Skye. *Journal of Metamorphic Geology* 15: 765-775.
- Holser WT, Magaritz M (1987) Events near the Permian-Triassic boundary. *Modern Geology* 11: 155-180.
- Holser WT, Magaritz M (1992) Cretaceous/Tertiary and Permian/Triassic boundary events compared. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 3297-3309.

I

- Iacono Marziano G, Gaillard F, Pichavant M (2007a) Limestone assimilation and the origin of CO_2 emissions at the Alban Hills (Central Italy): Constraints from experimental petrology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 166: 91-105.

- Iacono Marziano G, Gaillard F, Pichavant M (2007b) Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154: 1-20.
- Irvine TN (1975) Crystallization sequences in the Muskox intrusion and other layered intrusions-II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39: 991-1008.
- Irvine TN (1977) Origin of chromitite layers in the Muskox Intrusion and other stratiform intrusions; a new interpretation. *Geology* 5: 273-277.

J

- Jamtveit B, Hervig RL (1994) Constraints on Transport and Kinetics in Hydrothermal Systems from Zoned Garnet Crystals. *Science* 263: 505-508.
- Jamtveit B, Svensen H, Podladchikov YY, Planke S (2004) Hydrothermal vent complexes associated with sill intrusions in sedimentary basins. *Geological Society London Special Publications* 234: 233.
- Jones AP, Price GD, Price NJ, DeCarli PS, Clegg RA (2002) Impact induced melting and the development of large igneous provinces. *Earth and Planetary Science Letters* 202: 551-561.

K

- Kamo SL, Czamanske GK, Krogh TE (1996) A minimum U-Pb age for Siberian flood-basalt volcanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 3505-3511.
- Kavanagh JL, Menand T, Sparks RSJ (2006) An experimental investigation of sill formation and propagation in layered elastic media. *Earth and Planetary Science Letters* 245: 799-813.
- Kress VC, Carmichael ISE (1991) The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108: 82-92.
- Kunilov VE (1994) Geology of the Noril'sk region: the history of the discovery, prospecting, exploration and mining of the Noril'sk deposit. *Proc. Sudbury-Noril'sk Symp.*(PC Lightfoot & AJ Naldrett, eds.). Ontario Geol. Surv., Spec. Publ 5: 203-216.

L

- Leavitt SW (1982) Annual volcanic carbon dioxide emission: An estimate from eruption chronologies. *Environmental Geology* 4: 15-21.
- Lehmann J, Arndt N, Windley B, Zhou MF, Wang CY, Harris C (2007) Field Relationships and Geochemical Constraints on the Emplacement of the Jinchuan Intrusion and its Ni-Cu-PGE Sulfide Deposit, Gansu, China. *Economic Geology* 102: 75.
- Li C, Ripley EM (2005) Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits. *Mineralium Deposita* 40: 218-230.
- Li C, Ripley EM, Moore CH (2007) A new genetic model for the Noril'sk-Talnakh Ni-Cu-PGE sulphide deposits. *Goldschmidt Conference Abstracts*.

- Linán E, Quesada C (1990) Ossa-Morena Zone: Rift phase (Cambrian). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg: 259-266.
- Liu HY (1991) Sinian strata in China (in Chinese). Science Press, Beijing, pp388.
- Loper DE, McCartney K, Buzyna G (1988) A model of correlated episodicity in magnetic-field reversals, climate, and mass extinctions. *Journal of Geology* 96: 1-15.
- Lu J, Zhang G, Zhang C, Gu G (1988) Magma type and genesis of the basic-ultrabasic layered intrusions in Panzhihua-Xichang area, Southwest China. *Chinese Journal of Geochemistry* 7: 1-18.
- Lunar R, Ortega L, Sierra J, García Palomero F, Moreno T, Prichard H (1997) Ni-Cu (PGM) mineralization associated with mafic and ultramafic rocks: the recently discovered Aguablanca ore deposit, SW Spain. *Mineral Deposits*. Balkema, Rotterdam: 463-466.

M

- Ma YX, Ji XT, Li JC, Huang M, Min ZZ (2003) Mineral resources of Panzhihua, Sichuan Province, SW China. Chengdu University of Technology, Chengdu.
- Magaritz M, Krishnamurthy RV, Holser WT (1992) Parallel trends in organic and inorganic carbon isotopes across the Permian/Triassic boundary. *American Journal of Science* 292: 727.
- Malitch N (1999) Geological Map of Siberian Platform and Adjoining Areas, Scale 1:1500000, VSEGEI Press, St. Petersburg.
- Marini JC, Chauvel C, Maury RC (2005) Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149: 216-232.
- Martin EE, Macdougall JD (1995) Sr and Nd isotopes at the permian/triassic boundary: A record of climate change. *Chemical Geology* 125: 73-99.
- Marty B, Trull T, Lussiez P, Basile I, Tanguy JC (1994) He, Ar, O, Sr and Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism. *Earth and Planetary Science Letters* 126: 23-39.
- Mavrogenes JA, O'Neill HSC (1999) The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1173-1180.
- McBirney AR (1984) *Igneous Petrology*. Freeman Cooper.
- McLennan SM, Taylor SR, McCulloch MT, Maynard JB (1990) Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2015-2050.
- Meinert LD (1992) Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada* 19: 145-162.
- Menand T (2008) The mechanics and dynamics of sills in layered elastic rocks and their implications for the growth of laccoliths and other igneous complexes. *Earth and Planetary Science Letters* 267: 93-99.
- Menand T, Phillips JC (2007) Gas segregation in dykes and sills. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159: 393-408.

- Montero P, Salman K, Bea F, Azor A, Expósito I, Lodeiro F, Martínez Poyatos D, Simancas F (2000) New data on the geochronology of the Ossa-Morena Zone, Iberian Massif. *Basement Tectonics* 15: 36–138.
- Moore JG, Fabbi BP (1971) An estimate of the juvenile sulfur content of basalt. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 33: 118-127.
- Mundil R, Metcalfe I, Ludwig KR, Renne PR, Oberli F, Nicoll RS (2001) Timing of the Permian–Triassic biotic crisis: implications from new zircon U/Pb age data (and their limitations). *Earth and Planetary Science Letters* 187: 131-145.
- Munha J, Barriga F, Kerrich R (1986) High ^{18}O ore-forming fluids in volcanic-hosted base metal massive sulfide deposits; geologic, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, and D/H evidence from the Iberian pyrite belt; Crandon, Wisconsin; and Blue Hill, Maine. *Economic Geology* 81: 530-552.

N

- Näglér TF, Schafer HJ, Gebauer D (1995) Evolution of the Western European continental crust: implications from Nd and Pb isotopes in Iberian sediments. *Chemical Geology* 121: 345-357.
- Naldrett AJ (1989) Introduction: magmatic deposits associated with mafic rocks. Ore deposition associated with magmas: Society of Economic Geologists: 1-3.
- Naldrett AJ (1992) A model for the Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk region and its application to other areas of flood basalt. *Economic Geology* 87: 1945-1962.
- Naldrett AJ (2004) *Magmatic Sulfide Deposits*. Springer.
- Newman S, Lowenstern JB (2002) VolatileCalc: a silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Computers and Geosciences* 28: 597-604.

O

- O'Neill H, Mavrogenes JA (2002) The Sulfide Capacity and the Sulfur Content at Sulfide Saturation of Silicate Melts at 1400° C and 1 bar. *Journal of Petrology* 43: 1049-1087.
- Ochsner A (1993) U-Pb Geochronology of the Upper Proterozoic-Lower Paleozoic Geodynamic Evolution in the Ossa-Morena Zone (SW Iberia) Constraints on the Timing of the Cadomian Orogeny ETH Zurich, Zurich.
- Ordoñez Casado B (1998) Geochronological studies of the Pre-Mesozoic basement of the Iberian Massif: the Ossa-Morena and the Allochthonous Complexes within the Central Iberian zone. PhD thesis, ETH of Zürich, 235pp.
- Ortega L, Lunar R, Garcia-Palomero F, Moreno T, Martin-Estevéz JR, Prichard HM, Fisher PC (2004) The Aguablanca Ni-Cu-PGE Deposit, Southwestern Iberia: Magmatic Ore-Forming Processes And Retrograde Evolution. *Canadian Mineralogist* 42: 325-350.
- Ortega L, Moreno T, Lunar R, Prichard H, Sierra J, Bomatí O, Fisher P, García Palomero F (1999) Minerales del grupo del platino y fases asociadas en el depósito de Ni-Cu-(EGP) de Aguablanca, SW España. *Geogaceta*: 155-158.

Ortega L, Prichard HM (2000) The Aguablanca discovery. *Mining Magazine* 182: 78-80.

P

Pang KN, Li C, Zhou MF, Ripley EM (2008a) Abundant Fe-Ti oxide inclusions in olivine from the Panzhihua and Hongge layered intrusions, SW China: evidence for early saturation of Fe-Ti oxides in ferrobasaltic magma. *Contrib Mineral Petrol* DOI 10.1007/s00410-008-0287-z.

Pang KN, Zhou MF, Lindsley D, Zhao D, Malpas J (2008b) Origin of Fe Ti Oxide Ores in Mafic Intrusions: Evidence from the Panzhihua Intrusion, SW China. *Journal of Petrology* 49: 295-313.

Péllissonnier H (2002) *Réflexions sur la métallogénie*. Société Industrie Minérale.

Perkins EH, Brown TH, Berman RG (1986) PTX-system: three programs for calculation of PT composition phase diagrams. *Computers and Geosciences* 12: 749-755.

Piña R, Lunar R, Ortega L, Gervilla F, Alapieti T, Martin C (2006) Petrology and geochemistry of mafic-ultramafic fragments from the Aguablanca (SW Spain) Ni-Cu ore breccia: implications for the genesis of the deposit. *Economic Geology* 42.

Pinto JP, Toon OB, Turco RP (1989) Self-limiting physical and chemical effects in volcanic eruption clouds. *Journal of Geophysical Research* 94: 11165-11174.

Q

Quesada C (1990) Precambrian successions in SW Iberia: their relationship to Cadomian orogenic events. *Geological Society London Special Publications* 51: 353.

Quesada C (1991) Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in the Iberian Massif. *Tectonophysics* 185: 225-245.

Quesada C (1992) Evolución tectónica del Macizo Ibérico (una historia de crecimiento por acreencia sucesiva de terrenos durante el Proterozoico Superior y Paleozoico) In: Gutierrez Marco JC, Saavedra, J., and Rábano, (ed) *Paleozoico Inferior de Ibero-América*, Junta de Extremadura. pp 173-192.

Quesada C (1997) Evolución geodinámica de la Zona de Ossa-Morena durante el ciclo Cadomiense. *Estudo sobre a Geologia da Zona de Ossa-Morena (Maciço Iberico)*. Livro de Homenagem ao Prof. Francisco Gonçalves. Ed. Universidade de Evora, Evora: 205-230.

Quesada C, Dallmeyer RD (1994) Tectonothermal evolution of the Badajoz-Córdoba shear zone(SW Iberia): characteristics and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral age constraints. *Tectonophysics* 231: 195-213.

R

Ravizza G, Peucker-Ehrenbrink B (2003) Chemostratigraphic Evidence of Deccan Volcanism from the Marine Osmium Isotope Record. *American Association for the Advancement of Science*, pp 1392-1395.

Raymo ME, Ruddiman WF (1992) Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359: 117-122.

- Reichow MK, Saunders AD, White RV, Pringle MS, Al'Mukhamedov AI, Medvedev AI, Kirda NP (2002) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dates from the West Siberian Basin: Siberian Flood Basalt Province Doubled. *Science* 296: 1846-1849.
- Renne PR, Basu AR (1991) Rapid Eruption of the Siberian Traps Flood Basalts at the Permo-Triassic Boundary. *Science* 253: 176 - 179.
- Renne PR, Black MT, Zichao Z, Richards MA, Basu AR (1995) Synchrony and Causal Relations Between Permian-Triassic Boundary Crises and Siberian Flood Volcanism. *Science* 269: 1413-1416.
- Renne PR, Sharp WD, Montanez I, A.Becker T, Zierenberg RA (2001) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Late Permian evaporites, southeastern New Mexico, USA. *Earth and Planetary Science Letters* 193: 539-547.
- Renne PR, Swisher CC, Deino AL, Karner DB, Owens TL, DePaolo DJ (1998) Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Chemical Geology* 145: 117-152.
- Retallack GJ, Jahren AH (2008) Methane release from igneous intrusion of coal during late Permian extinction events. *The Journal of Geology* 116: 1-20.
- Retallack GJ, Metzger CA, Greaver T, Jahren AH, Smith RMH, Sheldon ND (2006) Middle-Late Permian mass extinction on land. *Bulletin of the Geological Society of America* 118: 1398-1411.
- Ribeiro A, Quesada C, Dallmeyer RD (1990) Geodynamic evolution of the Iberian Massif. *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*: 399-409.
- Ripley EM, Lightfoot PC, Li C, Elswick ER (2003) Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 2805-2817.
- Rivers T, Corrigan D (2000) Convergent margin on southeastern Laurentia during the Mesoproterozoic: tectonic implications. *Canadian Journal of Earth Sciences* 37: 359-383.
- Rohde RA, Muller RA (2004) Cycles in fossil diversity. *Nature* 434.
- Romeo I, Lunar R, Capote R, Quesada C, Dunning GR, Pina R, Ortega L (2006) U-Pb age constraints on Variscan magmatism and Ni-Cu-PGE metallogeny in the Ossa-Morena Zone (SW Iberia) *Geological Soc London*, pp 837-846.
- Romeo I, Tejero R, Capote R, Lunar R (2008) 3D gravity modelling of the Aguablanca Stock, tectonic control and emplacement of a Variscan gabbro-norite bearing a Ni-Cu-PGE ore, SW Iberia. *Geological Magazine*: 1-15.
- Rumble D (1982) The Role of Perfectly Mobile Components in Metamorphism. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 10: 221-233.

S

- Saal AE, Hauri EH, Langmuir CH, Perfit MR (2002) Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature* 419: 451-455.
- Sakai H, Tsutsumi M (1978) D/H fractionation factors between serpentine and water at 100 to 500°C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth and Planetary Science Letters* 40: 231-242.

- Sánchez-García T, Bellido F, Quesada C (2003) Geodynamic setting and geochemical signatures of Cambrian-Ordovician rift-related igneous rocks (Ossa-Morena zone, SW Iberia): *Tectonophysics*, v. 265.
- Sánchez Carretero R, Eguiluz L, Pascual E, Carracedo M (1990) Ossa-Morena Zone, Igneous rocks. *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer Verlag, Berlin: 292-313.
- Santos JF, Mata J, Gonçalves F, MunhÁ J (1987) Contribuição para o conhecimento geológico-petrológico da região de Santa Susana: o complexo vulcano-sedimentar da Toca da Moura. *Comunicacoes dos Servicos Geologicos de Portugal* 73: 29-48.
- Satake H, Matsuo S (1984) Hydrogen isotopic fractionation factor between brucite and water in the temperature range from 100° to 510° C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 86: 19-24.
- Scaillet B, Pichavant M (2005) A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts: application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics* 48: 671-698.
- Schäfer HJ (1990) Geochronological Investigations in the Ossa-Morena Zone, SW Spain. Thesis. University of Zurich, Zurich.
- Self S, Blake S, Sharma K, Widdowson M, Sephton S (2008) Sulfur and Chlorine in Late Cretaceous Deccan Magmas and Eruptive Gas Release. *Science* 319: 1654-1657.
- Self S, Thordarson T, Keszthelyi L (1997) Emplacement of continental flood Basalt lava flows. *Geophysical monograph* 100: 381-410.
- Self S, Thordarson T, Widdowson M (2005) Gas fluxes from flood basalt eruptions. *Elements* 1: 283-287.
- Self S, Widdowson M, Thordarson T, Jay AE (2006) Volatile fluxes during flood basalt eruptions and potential effects on the global environment: A Deccan perspective. *Earth and Planetary Science Letters* 248: 518-532.
- Sepkoski Jr. JJ (1996) Patterns of Phanerozoic extinction: a perspective from global data bases. *Global events and event stratigraphy*. Springer, Berlin: 35-52.
- Shellnutt JG, Zhou MF (2007) Permian peralkaline, peraluminous and metaluminous A-type granites in the Panxi district, SW China: Their relationship to the Emeishan mantle plume. *Chemical Geology* 243: 286-316.
- Sigurdsson H (1988) Assessment of the atmospheric impact of volcanic eruptions. *Lunar and Planetary Inst, Global Catastrophes in Earth History: An Interdisciplinary Conference on Impacts, Volcanism, and Mass Mortality* p 177-178(SEE N 89-21287 14-42).
- Sigurdsson H (1990) Evidence of volcanic loading of the atmosphere and climate response. *Global Planet Change* 3: 277-289.
- Silva JB (1989) Estrutura de uma geotransversal da faixa piritosa: zona do vale do Guadiana University of Lisbon, Lisbon.
- Song X-Y, Zhou M-F, Hou Z-Q, Cao Z-M, Wang Y-L, Li Y (2001) Geochemical Constraints on the Mantle Source of the Upper Permian Emeishan Continental Flood Basalts, Southwestern China. *International Geology Review* 43: 213-225.
- Song XY, Zhou MF, Cao ZM, Robinson PT (2004) Late Permian rifting of the South China Craton caused by the Emeishan mantle plume? 161: 773-781.

- Spear FS (1995) Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Mineralogical Society of America Washington, DC.
- Stanley SM, Yang X (1994) A Double Mass Extinction at the End of the Paleozoic Era. *Science* 266: 1340-1344.
- Svensen H, Jamtveit BO, Planke S, Chevallier L (2006) Structure and evolution of hydrothermal vent complexes in the Karoo Basin, South Africa. *Geological Soc London* 163: 671-682.
- Svensen H, Planke S, Chevallier L, Malthé-Sørenssen A, Corfu F, Jamtveit B (2007) Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth and Planetary Science Letters* 256: 554-566.
- Svensen H, Planke S, Malthé-Sørenssen A, Jamtveit B, Myklebust R, Rey TRE, Sebastian S (2004) Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature* 429: 542-545.

T

- Thordarson T, Self S (1996) Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 74: 49-73.
- Tien CP (2000) The Permian of Vietnam, Laos and Cambodia and its interregional correlation. In: H. Yin, J.M. Dickins, G.R. Shi and J. Tong, Editors, *Permo-Triassic Evolution of Tethys and Western Circum-Pacific*. Elsevier, pp. 99–109.
- Toplis MJ, Carroll MR (1995) An Experimental Study of the Influence of Oxygen Fugacity on Fe-Ti Oxide Stability, Phase Relations, and Mineral-Melt Equilibria in Ferro-Basaltic Systems. *Journal of Petrology* 36: 1137-1170.
- Tornos F, Casquet C, Galindo C, Canales A, Velasco F (1999) The genesis of the Variscan ultramafic-hosted magmatic Cu–Ni deposit of Aguablanca, SW Spain. *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Balkema, Rotterdam: 795–798.
- Tornos F, Casquet C, Galindo C, Velasco F, Canales A (2001) A new style of Ni-Cu mineralization related to magmatic breccia pipes in a transpressional magmatic arc, Aguablanca, Spain. *Mineralium Deposita* 36: 700-706.
- Tornos F, Chiaradia M (2004) Plumbotectonic Evolution of the Ossa Morena Zone, Iberian Peninsula: Tracing the Influence of Mantle-Crust Interaction in Ore-Forming Processes. *Economic Geology* 99: 965-985.
- Tornos F, Galindo C, Casquet C, Rodríguez Pevida L, Martínez C, Martínez E, Velasco F, Iriondo A (2006) The Aguablanca Ni–(Cu) sulfide deposit, SW Spain: geologic and geochemical controls and the relationship with a midcrustal layered mafic complex. *Mineralium Deposita* 41: 737-769.
- Tornos F, Inverno CMC, Casquet C, Mateus A, Ortiz G, Oliveira V (2004) The metallogenic evolution of the Ossa-Morena Zone. *Journal of Iberian Geology* 30: 143-181.
- Turner FJ (1965) Note on the genesis of brucite in contact metamorphism of dolomite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 11: 393-397.

V

- Valley JW (1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 16: 445-489.
- van Haren JLM, Ague JJ, Rye DM (1996) Oxygen isotope record of fluid infiltration and mass transfer during regional metamorphism of pelitic schist, Connecticut, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 3487-3504.
- Veksler I (1998) Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. *Journal of Petrology* 39: 2095-2104.
- Velasco F (1976) Mineralogía y metalogenia de los skarns de Santa Olalla (Huelva) Doctoral Thesis. University of Bilbao, Bilbao, pp 290.
- Velasco F, Amigo JM (1981) Mineralogy and origin of the skarn from Cala (Huelva, Spain). *Economic Geology* 76: 719-727.
- Visscher H, Looy CV, Collinson ME, Brinkhuis H, van Konijnenburg-van Cittert JHA, Kurschner WM, Sephton MA (2004) From the Cover: Environmental mutagenesis during the end-Permian ecological crisis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101: 12952.
- Vogt PR (1972) Evidence for global synchronism in mantle plume convection, and possible significance for geology. *Nature* 240: 338-342.
- Von der Flaass GS (1997) Structural and Genetic Model of an Ore Field of the Angaro-Ilim Type (Siberian Platform). *Geology of Ore Deposits* 39: 461-473.

W

- Wendlandt RF (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures. *American Mineralogist* 67: 877-885.
- Wenzel T, Baumgartner LP, Brugmann GE, Konnikov EG, Kislov EV (2002) Partial Melting and Assimilation of Dolomitic Xenoliths by Mafic Magma: the Ioko-Dovyren Intrusion (North Baikal Region, Russia). *Journal of Petrology* 43: 2049-2074.
- White R, McKenzie D (1989) Magmatism at rift zones-The generation of volcanic continental margins and flood basalts. *Journal of Geophysical Research* 94: 7685-7729.
- White RV, Saunders AD (2005) Volcanism, impact and mass extinctions: incredible or credible coincidences? *Lithos* 79: 299-316.
- Whitney PR, Olmsted JF (1998) Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: the Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2965-2977.
- Wignall PB (2001) Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53: 1-33.
- Wyllie PJ (1974) Limestone assimilation. In "The Alkaline Rocks" H. Sorensen Ed: 459-473.

X – Y – Z

- Xu Y, Chung S-L, Jahn B-M, Wu G (2001) Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. *Lithos* 58: 145-168.
- Zhou M-F, Malpas J, Song X-Y, Robinson PT, Sun M, Kennedy AK, Leshner CM, Keays RR (2002a) A temporal link between the Emeishan large

- igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters* 196: 113-122.
- Zhou MF, Robinson PT, Leshner CM, Keays RR, Zhang CJ, Malpas J (2005a) Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe-Ti-V deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology* 46: 2253-2280.
- Zhou MF, Robinson PT, Leshner CM, Keays RR, Zhang CJ, Malpas J (2005b) Geochemistry, Petrogenesis and Metallogenesis of the Panzhihua Gabbroic Layered Intrusion and Associated Fe-Ti-V Oxide Deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology* 46: 2253.
- Zhou MF, Yan DP, Kennedy AK, Li YQ, Ding J (2002b) SHRIMP zircon geochronological and geochemical evidence for Neoproterozoic arc-related magmatism along the western margin of Yangtze Block, South China. *Earth and Planetary Science Letters* 196: 51-67.

Annexe 1 : Liste des échantillons

lieu	type de roche	latitude	longitude	minéralogie	remarques
Barrage d'Ertan (à 22km au nord de l'intrusion)	EM 33 dolomie avec digitations	26°49'58" N	101°46'10" E	92% Carb + 6% Gp + 2% Phyllosilicate	gypse en veine
	EM 34 dolomie gris pale à grains fins	26°49'58" N	101°46'10" E	99% Carb + 1% Phyllosilicate	stro matolithe très dolomitisees
	EM 35 dolomie	26°49'58" N	101°46'10" E	98% Carb + 2% Phyllosilicate	pisolithes
	EM 36 dolomie argileuse gris rose	26°49'58" N	101°46'10" E	97% Carb + 3% Phyllosilicate	micr osparite
	EM 37 dolomie	26°49'58" N	101°46'10" E	99% Carb + 1% Phyllosilicate	Structure crénelée
	EM 117 dolomie	26°49'58" N	101°46'12" E	99% Carb + 1% Phyllosilicate	
	EM 118 dolomie	26°49'58" N	101°46'12" E	98% Carb + 2% Phyllosilicate	structure crénelée
	EM 119 dolomie	26°49'58" N	101°46'12" E	95% Carb + 5% Calcédoine	
	EM 87 dolomie	26°36'46" N	101°36'06" E	99% Carb + 1% Phyllosilicate	formation Denying (Z2D2)
Bord de route (à 12 km au nord-ouest de l'intrusion)	EM 88 dolomie	26°36'46" N	101°36'06" E	99% Carb + 1% Phyllosilicate	formation Denying (Z2D2)
	EM 89 dolomie	26°37'10" N	101°35'55" E	99% Carb + 1% Phyllosilicate	formation Denying (Z2D1)
	EM 90 marne	26°37'51" N	101°35'45" E	Phyllosilicates indéterminés	formation Denying (Z2G2)
	EM 91 dolomie	26°37'51" N	101°35'39" E	95% Carb + 5% calcédoine	formation Denying (Z2G1)
	EM 92 grès	26°38'15" N	101°35'29" E	93% Qtz + 7% Phyllosilicate	formation Doushantuo (Zbss)
Carrière de marbre au sud de Panzhuhua city proche du contact avec l'intrusion	EM 57 marbre à olivine	26°37'20" N	101°46'13" E	78% Carb + 18% Ol + 4% Serp	cristallisation des Ol aux joints de grains
	EM 64 zebra-rock	26°32'06" N	101°39'46" E	56% Carb + 39% Serp + 1% Sp + 1% Ox	zébrures concentriques
	EM 65 marbre à brucite	26°32'06" N	101°39'46" E	60% Carb + 1% Ol + 39% Brc	brucite en secteurs lozangiques = fantômes de péridase (?)
	EM 68 cœur zebra rock	26°32'06" N	101°39'46" E	42% Ol + 30% Cp + 18% Serp + 10% Ox	roche altérée
	EM 69 marbre à brucite	26°32'06" N	101°39'46" E	50% Carb + 50% Brc	Aucun silicate
	EM 73 diopsidite	26°32'06" N	101°39'46" E	80% Cpx + 20% Mca	
	EM 74 marbre à brucite	26°32'06" N	101°39'46" E	60% Carb + 40% Brc	fantômes de péridase (?)
	EM 104 cœur zebra rock	26°32'06" N	101°39'46" E	90% Cpx + 5% Serp + 5% Mca	roche altérée
Ancienne carrière de marbre au sud de Panzhuhua city à proximité de l'intrusion	EM 70 pyroxénite	26°31'16" N	101°39'31" E	50% Cpx + 40% Mca + 10% Fsp	
	EM 71 concrétions tardive	26°31'16" N	101°39'31" E	97% Carb + 3% Phyllosilicate	Veine de calcite quasipure
	EM 72 pyroxénite	26°31'16" N	101°39'31" E	60% Cpx + 25% Ep + 15% Qtz	
Bord de rivière pres du contact	EM 94 marbre à olivine	26°33'04" N	101°41'17" E	72% Carb + 17% Ol + 11% Brc	cristallisation des Ol aux joints de grains
	EM 95 marbre à brucite	26°33'04" N	101°41'17" E	55% Carb + 35% Brc + 5% Cpx + 5% Ol	fantômes de péridase (?)

Am = amphibole ; Brc = brucite ; Carb = carbonate (calcite et/ou dolomite) ; Cpx = clinopyroxène ; Czo = clinzoisite ; Ep = épidote ; Fsp = feldspath ; Gp = gypse ; Grt = grenat ; Ilm = ilménite ; Mca = mica ; Ol = olivine ; Ox = oxide ; Qtz = quartz ; Prn = prehnite ; Srp = serpentine ; Spl = spinel ; Stp = stéatopomélan ; Zo = zoisite

Annexe 1 : Liste des échantillons (suite)

lieu	type de roche	latitude	longitude	minéralogie	remarques
EM 38	marbre à pyroxène	26°37'20"N	101°46'13"E	85% Car b + 10% Cpx + 3% Ol	olivine serpentinisée ; oxydes rares grenat = hydrogrossulaire zébrures concentriques litage minéralogique échantillon hétérogène
EM 39	marbre à brucite	26°37'20"N	101°46'13"E	58% Carb + 2% Ol + 40% Brc	
EM 40	zebra-rock	26°37'20"N	101°46'13"E	48% Carb + 46% Ol + 4% Ox + 2% Grt	
EM 41	marbre à olivine	26°37'20"N	101°46'13"E	55% Carb + 43% Ol + 2% Ox	
EM 42	marbre à olivine et diopside	26°37'20"N	101°46'13"E	50% Carb + 30% Ol + 20% Cpx	
EM 43(a)	marbre à diopside et grenat	26°37'20"N	101°46'13"E	85% Carb + 8% Cpx + 2% Ol + 5% Grt	
EM 43(b)	veine de chlorite	26°37'20"N	101°46'13"E	15% Carb + 15% Mca + 45% Chi + 3% Ap + 21% Qtz	
EM 44	diopside	26°37'20"N	101°46'13"E	10% Carb + 90% Cpx	
EM 45	marbre à olivine	26°37'20"N	101°46'13"E	90% Carb + 8% Ol + 2% Mca	
EM 46	marbre à olivine	26°37'20"N	101°46'13"E	60% Carb + 40% Ol	
EM 47(a)	skarn	26°37'20"N	101°46'13"E	39% Carb + 9% Cp x + 15% Ol + 5% Grt + 5% Ox + 22% Ep + 5% Wo	
EM 47(b)	Veine à épidote, grenat et mica	26°37'20"N	101°46'13"E	41% Ep + 26% Grt + 21% Mca + 8% Carb + 6% Qtz	
EM 50	gabbro typique de la zone inférieure	26°37'20"N	101°46'13"E	48% Pl + 35% Cpx + 10% Ox + 5% Ol + 2% Am	nombreuses exsolutions d'Ilm ; Pl déformés ; Ol craquelées
EM 51	gabbro riche en magnétite	26°37'20"N	101°46'13"E	20% Pl + 8% Cpx + 65% Ox + 5% Ol + 1% Am + 1% Spl	Spl vert = hercynite ; Exsolutions d'Ilm ; litage des minéraux
EM 52	gabbro riche en magnétite	26°37'20"N	101°46'13"E	12% Pl + 84% Ox + 2% Ol + 1% Am + 1% Opx	1% opx plagiogènes très déf
EM 53	gabbro lité	26°37'20"N	101°46'13"E	40% Pl + 40% Cpx + 12% Ox + 2% Ol + 5% Am	Pl altérés ; Cpx avec nombreuses exsolutions d'Ilm
EM 54	gabbro riche en magnétite	26°37'20"N	101°46'13"E	15% Pl + 3% Cpx + 80% Ox + 2% Ol + 1% Am	Nombreuses exsolutions d'Ilm
EM 55	gabbro riche en magnétite	26°37'20"N	101°46'13"E	30% Pl + 60% Cpx + 10% Ox + 1% Am	
EM 56	Marbre à serpentine	26°37'20"N	101°46'13"E	55% C arb + 45% Serp	
EM 76	pyroxénite	26°37'40"N	101°44'14"E	48% Cpx + 40% Mca + 7% Fsp + 5% Spl	
EM 79	veine riche en serpentine	26°37'40"N	101°44'14"E	45% Fsp + 20% Srp + 12% Mca + 12% Am + 10% Cpx	
EM 80	veine d'épidote	26°37'40"N	101°44'14"E	65% Czo + 25% Zo + 10% Ox	
EM 81	gabbro riche en magnétite	26°37'40"N	101°44'14"E	60% Mt + 24% Pl + 13% Cpx + 2% Ol	
EM 82	zebra-rock	26°37'40"N	101°44'14"E	40% Carb + 30% Srp + 19% Ol + 10% Ox + 1% Sp	zébrures concentriques
EM 83	cœur zebra rock	26°37'40"N	101°44'14"E	60% Ox + 15% Srp + 15% Cpx + 10% Ol	roche altérée
EM 85	marbre à olivine	26°37'40"N	101°44'14"E	90% Calc + 10% Ol / 48% Grt + 32% Fsp + 20% Mca	cristallisation des Ol aux joints de grains
EM 86	cœur zebra rock	26°37'40"N	101°44'14"E	85% Cpx + 7% Mca + 7% Ox	roche altérée
EM 93	Skarn remobilisé en veine	26°37'58"N	101°44'46"E	45% Cpx + 23% Ep + 10% Pm + 15% Grt	skarn tardif ; recoupe le contact
EM 111	filon de skarn riche en épidote	26°37'23"N	101°45'17"E	35% Ep + 20% Cpx + 20% Qtz + 25% Fsp	
EM 107	quartzite	26°37'23"N	101°45'17"E	93% Qtz + 7% P hyllosilicate	recristallisé
EM 108	marbre à brucite	26°37'32"N	101°45'14"E	60% Carb b + 20% Brc + 10% Srp + 10% Ep	brucite en secteurs lozangiques ; silicates plus abondants que dans les autres marbres à brucite

Am = amphibole ; Brc = brucite ; Carb = carbonate (calcite et/ou dolomite) ; Cpx = clinopyroxène ; Czo = clinzoisite ; Ep = épidote ; Fsp = feldspath ; Gp = gypse ; Grt = grenat ; Ilm = ilmenite ; Mca = mica ; Ol = olivine ; Ox = oxyde ; Pl = plagioclase ; Pm = prehnite ; Qtz = quartz ; Srp = serpentine ; Spl = spinel ; Stp = stéatite ; Wo = wolastite

Annexe 2 : Protocole expérimental : analyses de la composition en éléments traces

Laboratoire et matériel

Après le broyage des roches, la dissolution et la préparation des solutions pour mesures sur l'ICPMS ont été réalisées dans la « salle blanche » du LGCA Grenoble. La verrerie utilisée (exclusivement en téflon©) est préalablement nettoyée 2 jours en HCL 7N* puis 2 jours en HNO₃ 7N* avant d'être rincée avec de l'eau millipore. Les manipulations ont été réalisées sous hotte, et les évaporations dans des « boîtes à gants ».

Les analyses des roches de Panzhihua ont été réalisées sur l'ICP-MS PQ2+ au LGCA Grenoble. Les analyses des roches d'Aguablanca ont été réalisées après l'acquisition du nouvel ICP-MS Agilent 7500ce.

Choix du protocole

Après broyage (<80 µm) nous avons testé plusieurs procédures de mise en solution des marbres, skarns et hornfels en dupliquant des échantillons dissous en Savillex© ou en bombe. Une attaque simple (en savillex©) n'est pas suffisante et ne dissout pas correctement les minéraux des skarns. Aussi avons-nous choisi d'attaquer tous les échantillons en bombe. Cette procédure est cependant plus coûteuse en temps et en matériel, elle oblige donc la sélection un nombre limité d'échantillons à analyser.

Pour chaque série d'attaque, nous avons ajouté au moins un blanc de chimie, 4 standards (BR24, BHVO, BEN, AGV1) et au moins analysé un dupliqué. Quelques marbres analysés étant très pauvres en éléments traces, nous avons utilisé systématiquement des solutions d'acide nitrique distillées deux fois.

Protocole détaillé

Pesée et décarbonatation

100 mg de poudre ont été pesés dans des savillex©. Comme la plupart des marbres, skarns, et hornfels contiennent des carbonates, une procédure de décarbonatation est réalisée préalablement à l'attaque en bombe.

Après la pesée, la poudre est mise en solution dans 5 mL de HCl** (0,5N).

Lorsqu'il y a des carbonates, on observe une effervescence.

La solution est mise à évaporer (110°C).

Le résidu est repris dans 5 mL de HCl** (0,5N), puis la solution est de nouveau mise à évaporer. Cette procédure est répétée autant de fois que nécessaire pour qu'aucune effervescence ne soit plus observée.

Après évaporation, le résidu est repris dans 5 mL de HCl** (1N) puis la solution est évaporée (110°C).

Le résidu est ensuite repris dans 5 mL de HCl** (2N) puis la solution est évaporée (110°C).

Le résidu est repris dans 2mL de HCl**(7N) puis la solution est évaporée.

Si de l'effervescence est toujours observé, cette dernière étape est répétée.

Attaque en bombe des échantillons pour l'ICP-MS

Le résidu est repris dans 5 à 10 gouttes d' HNO_3^{**} (14N) et 3 à 4 mL d' HF^* . La solution est transférée depuis le saviglex© dans le bécher en téflon des bombes. Le saviglex© est rincé avec de nouveau 5 à 10 gouttes d' HNO_3^{**} (14N) et 3 à 4 mL d' HF^* qui sont ensuite ajoutés dans les béchers en téflon des bombes.

Les béchers sont disposés dans les bombes, puis les bombes sont placées dans une étuve (160°C) pendant 7 jours. Le contenu des bombes est ensuite transféré dans des saviglex© puis mis à évaporé sur la plaque chauffante afin d'obtenir un résidu sec. Les échantillons secs sont repris avec 5 ml de l' HNO_3^* (7N) avant de les évaporer de nouveau.

Préparation de la solution Mère

Les résidus sont repris avec 5 ml d' HNO_3^* (7N) et remis sur plaque chauffante (110°C) pendant environ 1 heure.

Un pilulier de 50 ml préalablement lavé (mélange $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$) est pesé vide

Il est ensuite rempli de la solution d' HNO_3^* (7N) sur plaque chauffante dans le saviglex©. Le saviglex© est rincé plusieurs fois avec du HNO_3^* (7N) afin de récupérer tout l'échantillon

Lorsque le pilulier est rempli d'environ 10-15 ml de solution il est refermé, agité, mis à refroidir puis pesé de nouveau.

Préparation de la solution Fille

La solution fille est préparée juste avant le passage sur l'ICP-MS.

Des piluliers vides sont pesés.

La quantité de solution mère à prélever est calculée en fonction de la fiche de pesée pour obtenir l'équivalent de 20 mg de roche.

L'aliquote est prélevé et mis dans un bécher en téflon avec 0.3 mL de spike (pesé) qui permet de corriger la dérive temporelle de l'ICP-MS.

Le tout est mis à évaporer sur la plaque chauffante.

Les résidus sont repris avec 7 à 8 ml de solution de reprise¹ et versés dans les piluliers. Le bécher téflon est rincé plusieurs fois avec la solution de reprise afin de récupérer tout l'échantillon. Le pilulier est complété avec la solution de reprise jusqu'à 40 ml, pesé, puis agité. Le facteur de dilution est alors 4000.

Mesures sur l'ICPMS PQ2+

La procédure suivie est adaptée de celles décrites par Barrat et al. (1996), modifiée par Marini et al. (2005) et décrite avec précision par Carpentier (2007). Elle comprend un étalonnage externe à l'aide d'un matériel de référence naturel BR dont les concentrations sont connues (Eggins et al., 1997). Elle comprend également une standardisation grâce au spike enrichi en Be, As, In, Tm et Bi ajouté aux échantillons (les

¹ La solution de reprise est composée de 2% HNO_3 (14N) et 40 gouttes HF pour 1 litre d'eau.

concentrations dans les échantillons des 5 éléments du spike sont supposées négligeables par rapport à celles ajoutées).

La réponse de l'appareil sur les blancs de chimie et sur l'étalon permet de calculer les concentrations de chaque élément dans les échantillons.

Chaque session d'analyse débute par le passage de «solutions d'interférence» (décrites par Carpentier (2007)). Les séries de mesures se poursuivent par les blancs de chimie, l'étalon BR, puis 4 standards de roche (AGV1, BHVO, BEN, BR24). Les compositions en éléments traces des échantillons sont ensuite mesurées, en intercalant une mesure de l'étalon BR tous les quatre échantillons. Lorsque tous les échantillons ont été analysés, les 4 standards de roches sont analysés de nouveau.

Traitement des données brutes

Les intensités sont corrigées des interférences (évaluées grâce aux solutions d'interférences) puis de la dérive instrumentale (grâce au spike). Elles sont ensuite interprétées en terme de concentrations grâce à l'étalon BR.

La comparaison des concentrations dans les échantillons dupliqués permet d'évaluer la reproductibilité. La comparaison de nos résultats obtenus sur les standards (AGV1, BHVO, BEN, BR24) avec les données publiées dans la littérature permet d'évaluer l'exactitude de nos résultats. La reproductibilité externe varie généralement entre 3 et 5% (2σ) pour la grande majorité des éléments et varie entre 6 et 10% pour les éléments Cs et Pb.

Références

- Barrat JA, Keller F, Amossé J, Taylor RN, Nesbitt RW, Hirata T (1996) Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation. *Geostandards Newsletter* 20: 133-139.
- Carpentier MM (2007) Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles Thèse. Université Joseph Fourier, Grenoble, pp 354.
- Eggins SM, Woodhead JD, Kinsley LPJ, Mortimer GE, Sylvester P, McCulloch MT, Hergt JM, Handler MR (1997) A simple method for the precise determination of ≤ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology* 134: 311-326.
- Marini JC, Chauvel C, Maury RC (2005) Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149: 216-232.

Outline and summary of the thesis

The objective of my thesis was to investigate the interaction between mafic magmas and their sedimentary wall-rock.

Chapter 1 is a short review of the effects of wall-rock assimilation on magma compositions and of the intrusion of magma on the texture and composition of the wall rocks (contact metamorphism). It is recalled that the interaction of magmas with sedimentary wall-rocks is often associated with ore formation and possible effects on the environment are also discussed.

Chapter 2, a paper in English now accepted for publication in *Mineralium Deposita*, provides a description of the contact aureoles around the Panzhihua intrusion in China and a new explanation for the formation of its titanomagnetite deposits.

Chapter 3 focuses on the formation of marbles and skarns in the Panzhihua contact aureole. Trace element and isotopic data provide explanations for this process: most of the lithologies formed in a “closed-system” for the major and trace elements. However the aureole was largely decarbonated and hydrated, which implies large fluid flow. A brucite marble adjacent to the Panzhihua intrusion shows evidence of partial melting (~20%) and a skarn (zebra-rock) shows evidence of complex diffusive interaction between dolerite and dolostone.

Chapter 4 is related to our work on a second contact aureole, around the Aguablanca magmatic sulfide deposits in Spain. The intrusion was emplaced in limestone and fine-grained clastic sediments. The chemical composition of the rocks from the intrusion shows evidence of assimilation of carbonates. This could have changed the fO_2 of the magma and may be linked to the formation of the sulfide deposit. I performed a simple modeling and calculated the chemical composition of the protolith from the composition of the skarns. I then showed that the formation of calcsilicates from impure limestones releases more CO_2 than the simple heating of pure limestone.

Chapter 5, a manuscript in English to be submitted for publication in the journal *Geology*, provides a review of the consequences on the environment of the formation of a large igneous province (LIP). We show that there is no clear link between the volume of emitted basalts and the intensity of mass extinctions and propose that contact metamorphism of sedimentary rocks in the magmatic plumbing of the LIP is the main source of gas. The impact of a LIP on the environment and the intensity of associated mass extinctions may be related to the types of intruded rocks rather than to the volume of the lava.